LE JOURNAL DE PHYSIQUE

ET

LE RADIUM

SUR LA CRÉATION DE CHARGES ÉLECTRIQUES PAR REFROIDISSEMENT D'UNE PHOTOPILE AU SÉLÉNIUM

Par G. BLET,

Maître de Recherches.
Chef du Laboratoire de Photométrie au C. R. S. I. M.

Résumé. — Une photopile en circuit ouvert se charge progressivement lorsqu'on la refroidit : la différence de potentiel peut dépasser 2,5 volts à 100 °K. Le mécanisme de ce phénomène est étudié en détail ainsi que les processus de décharge obtenue de trois manières différentes ; par court-circuit, par éclairement et par réchauffement. On conclut enfin à l'existence de deux formes de la couche d'arrêt, stables l'une (C) à chaud ($T > 210$ °K), l'autre (F) à froid ($T < 210$ °K). Le passage d'une forme à une autre se ferait par migration d'électrons d'un niveau à un autre.

Abstract. — An open-circuit photocell becomes progressively charged when cooled. At 100 °K, the potential difference may exceed 2.5 V. This process is discussed in detail, as is also that of discharge, which may be obtained in one of the three following ways : by short-circuiting, by illumination and by heating. In brief, two stable forms of barrier layer are possible : one (C) obtai-at $T > 210$ °K, the other (F) at temperatures below that threshold. One surmises that the transition from one form to the other might be through migration of electrons from one level to the other.

I. Apparition spontanée, aux basses températures, d'une différence de potentiel aux bornes de la photopile.

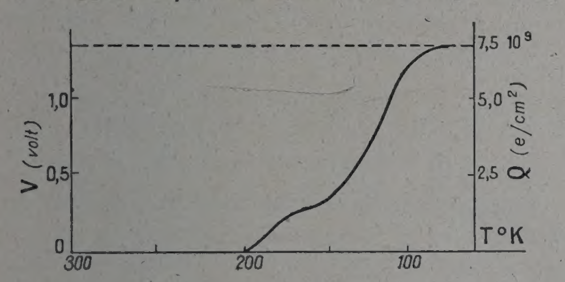


FIG. 1. — Différence de potentiel et charge apparaissant aux bornes d'une photopile par refroidissement.

— L'emploi d'un électromètre Curie à isolement élevé a permis de mettre en évidence l'apparition d'un nouveau phénomène. Lorsqu'on refroidit une photopile à l'obscurité il se crée à ses bornes une différence de potentiel qui croît avec l'abaissement de température et se stabilise aux environs de 1,3 volt vers 100 °K.

La courbe représentant la variation de cette différence de potentiel en fonction de la température est tracée au cours d'un refroidissement sur la figure 1.

En régime statique on obtient les valeurs du tableau ci-dessous :

TABLEAU 1

T °K	300	275	250	225	200	175	150	125	100	75
V (volt)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,050	0,140	0,210	0,900	1,300	1,300

Ces mesures nécessitent un grand nombre de précautions (classiques d'ailleurs) vu la valeur très élevée atteinte par la résistance interne de la photopile aux basses températures.

L'isolement doit être très soigné : nous avons dû éliminer même le polythène dont la résistance superficielle diminue beaucoup par temps humide, et qui tend à garder des charges adhérentes.

Nous n'avons utilisé que plexiglas et téflon. D'autre part pour éviter de recueillir sur la photopile des courants parasites, son circuit a été entièrement isolé et placé à l'intérieur d'un blindage jouant le rôle d'anneau de garde et mis à la masse. Un pôle de la photopile doit être relié à la masse : cette liaison est faite en un seul point, sur l'électromètre même. Dans ces conditions nous avons obtenu des courbes parfaitement reproductibles à des mois d'intervalle. D'une cellule à l'autre les différences sont minimes.

Un certain nombre de particularités caractérise ce nouveau phénomène. Si l'on maintient la cellule à la température T qui a créé l'apparition d'une tension V, celle-ci reste stable un moment puis

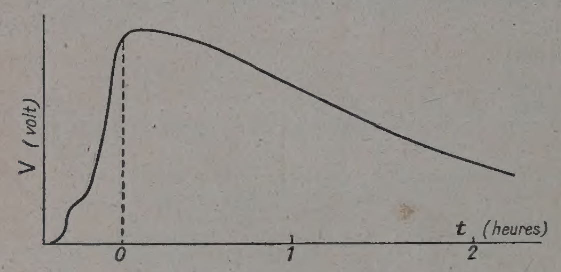


Fig. 2. — Décroissance en fonction du temps de la différence de potentiel.

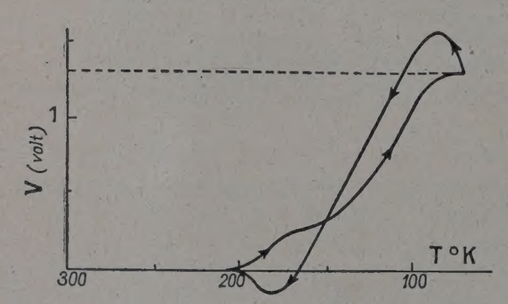


Fig. 3. — Variation de la différence de potentiel par réchauffement consécutif à un refroidissement.

décroît très lentement jusqu'à zéro. La figure n° 2 montre un exemple typique de ce comportement.

Dans certaines expériences nous avons constaté une constante de temps de 2 heures 30 minutes ce qui correspond à une résistance d'isolement de $3 \times 10^{13}\ \Omega$, soit 30 millions de mégohms.

Si l'on réchauffe la cellule à partir de 90 °K la courbe $V = f(T)$ fait apparaître une dissymétrie par rapport au refroidissement : nous en étudierons la cause plus loin. La figure 3 montre l'ensemble aller et retour 300 °K à 90 °K.

Ces divers aspects du phénomène nous ont amené à penser qu'il s'agissait en l'occurrence d'une création par le refroidissement de paires électron-trou, c'est-à-dire en fait d'une véritable charge du condensateur constitué par la photophile, charge se maintenant un certain temps grâce à la valeur très élevée de la résistance de fuite. Mentionnons tout de suite que *la différence de potentiel ainsi créée est de sens opposé aux différences de potentiel d'origine photoélectrique.*

Pour vérifier cette hypothèse nous avons réalisé le montage de la figure n° 4.

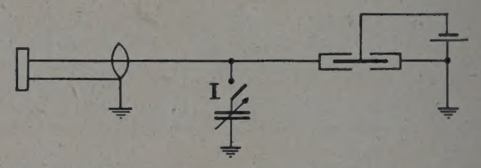


Fig. 4. — Montage de l'électromètre pour mesurer la charge.

Un condensateur variable étalon C peut être branché aux bornes de la photophile par le moyen d'un relais I monté spécialement sur plexiglas. La marche de l'expérience est la suivante : la cellule est refroidie à une température T et l'électromètre indique une tension V_0. Le relais I est alors enclenché et la tension V indiquée par l'électromètre varie en sens inverse de la capacité C. Il est possible de trouver une valeur C_0 de la capacité pour laquelle l'électromètre indique $V_0/2$. On constate alors entre V et C la relation suivante :

$$(C_0 + C)\,V = C_0\,V_0 \text{ soit } V_0/V = 1 + (C/C_0).$$

Le tableau ci-dessous reproduit des résultats de mesure :

TABLEAU 2

C	0	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1 000	1 100
V	1,310	1,120	0,960	0,850	0,762	0,693	0,632	0,585	0,543	0,503	0,472	0,445

De ces valeurs nous tirons les deux constantes :

$$C_0 = 568 \text{ pF} \quad \text{et} \quad V_0 = 1{,}310 \text{ volt}.$$

Voir la courbe de la figure n° 5.

Si ces mesures sont effectuées pendant la durée où la tension en l'absence de C resterait constante, l'opération peut être recommencée plusieurs fois, C débranché et rebranché, etc...

Ces résultats prouvent que au cours de ces expériences on a partagé de diverses manières une charge électrique constante $Q = C_0\,V_0$ entre une capacité fixe C_0 (photopile plus conducteurs plus électromètre) et une capacité variable C.

L'abaissement de température a donc provoqué une libération d'électrons dans le sélénium et une accumulation de trous dans la couche d'arrêt constituée par le contact sélénium-métal.

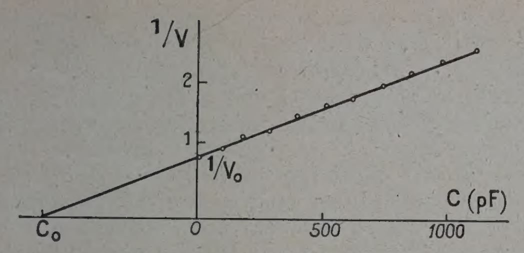


FIG. 5. — Détermination graphique de C_0 et de V_0.

La quantité d'électricité mise en jeu se calcule aisément à partir des résultats précédents : on trouve

$$Q = C_0 V_0$$

en u. é. m. :

$$Q = 568 \times 1{,}31\ 10^{-13} = 7{,}5\ 10^{-11}.$$

Dans ce système la charge de l'électron étant représentée par le nombre $1{,}60\ 10^{-20}$, on en déduit que le nombre de paires libérées est égal à :

$$n = (7{,}5 . 10^{-11}) / (1{,}6 . 10^{-20}) = 4{,}7\ 10^9.$$

La surface active de la photopile utilisée étant $s = 0{,}636$ cm², le nombre de paires créées par centimètre carré est égal à :

$$N = 4{,}7 / 0{,}636 \times 10^9 = 7{,}5 \times 10^9.$$

Sachant que la capacité de la cellule seule est de 300 picofarads nous en déduisons d'une part le potentiel réel à ses bornes en l'absence d'appareil de mesure :

$$V = V_0(568/300) = 2{,}5 \text{ volts}$$

et l'énergie emmagasinée :

$$E = (1/2)\ (Q^2/C) \sim 1{,}4 . 10^{-2} \text{ erg par centimètre carré.}$$

II. **Décharge par court-circuit.** — La quantité d'électricité présente sur la photopile peut disparaître sous l'effet d'un court-circuit.

Ainsi il est possible au cours d'un refroidissement, de court-circuiter à diverses reprises la cellule, les tronçons de courbe $V = f(T)$ obtenus sont simplement décalés les uns par rapport aux autres sans modification ainsi que le montre la figure n° 6.

La cellule déchargée par court-circuit reste dans l'état particulier qui a permis la création de charges. On s'en aperçoit à l'apparition d'un nouveau phénomène lors du réchauffement. De nouvelles charges de même sens font monter la tension aux bornes jusqu'à 0,5 volt environ, puis cette tension diminue, s'annule, s'inverse et s'annule enfin. La figure n° 7 montre ces variations :

Cette courbe est bien définie et peut être reproduite autant de fois que l'on veut à condition de respecter le cycle thermique. Toutefois la cellule étant refroidie et déchargée peut rester dans le même état (à condition de rester à la même température) aussi longtemps qu'on le veut. Nous n'avons

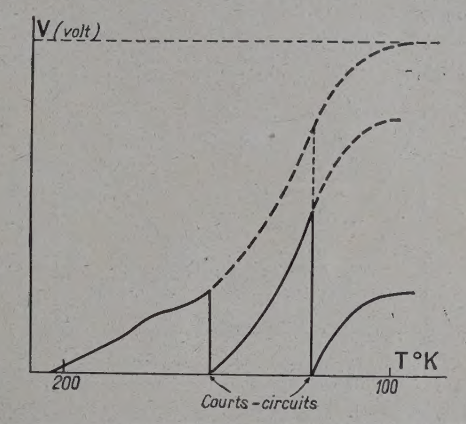


FIG. 6. — Refroidissement avec 2 courts-circuits intermédiaires.

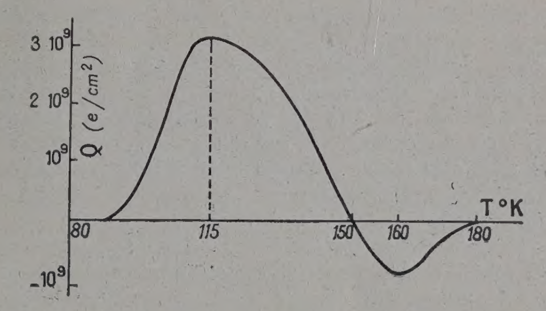


FIG. 7. — Variation de la charge par réchauffement après court-circuit prolongé à 90 °K.

pas constaté de différence mesurable entre une courbe de réchauffement tracée immédiatement et la même courbe tracée (pour un autre cycle thermique évidemment) après avoir maintenu la cellule pendant 9 heures à 90 °K.

III. **Décharge par éclairement.** — Un aspect intéressant de ce phénomène est la possibilité de décharger la cellule en l'éclairant. Nous avons pu mettre en évidence deux lois régissant cette décharge.

1° La décharge est totale pour une énergie lumineuse incidente qui pour une longueur d'onde donnée ne dépend pas du facteur temps : seul compte le nombre de photons incidents.

2° Le nombre de photons incidents nécessaire pour obtenir une décharge complète est fonction de la longueur d'onde. Connaissant la puissance lumineuse en watts et le temps on peut en déduire l'énergie en ergs nécessaire à chaque longueur d'onde pour décharger la cellule. On peut repré-

senter la variation en fonction de la longueur d'onde λ soit de cette énergie, soit du nombre de photons qu'elle représente : ce sont les courbes de la figure n° 8.

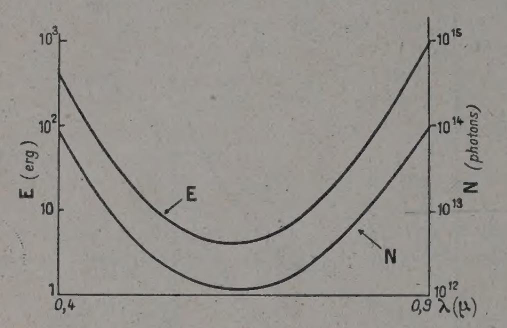


Fig. 8. — Distribution spectrale de l'énergie et du nombre de photons nécessaires pour ramener la cellule dans son état « chaud ».

Il serait intéressant de voir également comment évolue avec la longueur d'onde, le nombre de paires électron-trou créées par effet photoélectrique. Malheureusement ce décompte est presque impossible à faire car aux extrémités du spectre à la température de 100 °K la sensibilité est extraordinairement faible et dans la partie jaune-rouge les phénomènes de resensibilisation font croître la sensibilité très rapidement, ce qui rend illusoire tout calcul.

Une autre particularité de l'action de la lumière est que la courbe de décharge en fonction du temps a une allure qui dépend de la longueur d'onde. L'influence de la durée étant nulle il est possible d'étaler ces courbes à volonté pour mieux les comparer. La figure n° 9 montre les principaux aspects.

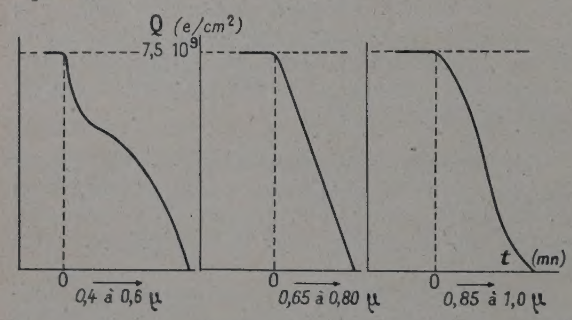


Fig. 9. — Courbes de décharge à 90 °K en fonction de la longueur d'onde.

Ces différences nous ont suggéré l'existence de deux phénomènes se masquant l'un l'autre partiellement. Nous avons cherché à les mettre en évidence de la manière suivante.

Nous avons indiqué dans une publication antérieure que certains rayonnements (d'efficacité maxima vers 0,75 μ) avaient la propriété de resensibiliser une photopile préalablement refroidie.

Nous avons cherché à voir si une cellule dont la charge était juste neutralisée par un éclairement de longueur d'onde λ et d'énergie convenable était dans un état dépendant ou non de λ. Le résultat est le suivant : l'état final de la photopile dépend de la longueur d'onde qui a été utilisée pour la décharger. En effet, la courbe de charge obtenue au réchauffement diffère selon les cas. La figure n° 10 en montre les aspects caractéristiques.

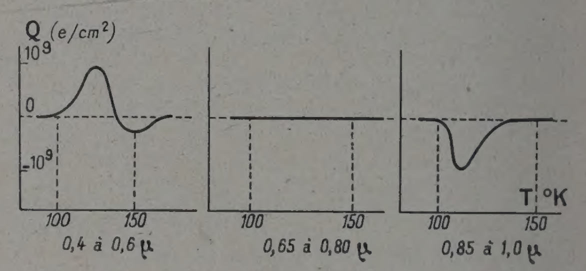


Fig. 10. — Courbes de réchauffement consécutives aux décharges précédentes.

Il semblerait donc que, au moins à l'approximation de ces mesures, le domaine spectral de 0,65 à 0,80 μ trouvé comme étant le plus actif pour ramener la cellule à l'état « chaud » soit d'étude relativement simple, l'énergie nécessaire à la décharge de la cellule étant dans ce cas juste suffisante pour resensibiliser la cellule. Nous avons d'ailleurs vérifié, en envoyant une énergie insuffisante pour décharger la cellule, que celle-ci n'était pas resensibilisée totalement.

Par contre pour les deux extrémités du spectre les deux phénomènes semblent dissociés, l'énergie nécessaire pour décharger la cellule étant insuffisante pour supprimer tout phénomène ultérieur.

Il faut remarquer cependant l'indépendance des deux phénomènes : décharge et retour à l'état « chaud ». En effet sur une cellule déchargée par court-circuit, il faut la même énergie pour la ramener à l'état « chaud » que si elle n'avait pas été déchargée. Par ailleurs nous verrons que certains cycles thermiques peuvent faire apparaître des charges de signe contraire qui disparaissent également sous l'action de la lumière. Il semble donc difficile d'admettre le processus simple de neutralisation des paires électron-trou thermiques par des paires électron-trou photoélectriques comme suffisant pour interpréter le retour de la photopile à l'état « chaud ».

IV. **Décharge par réchauffement.** — Nous avons vu l'effet du réchauffement sur la charge de la cellule. Mais sur une cellule refroidie, puis ramenée à l'état « chaud » par éclairement nous pouvons

effectuer le cycle suivant : réchauffer la cellule en court-circuit jusqu'à une température T, la remettre en circuit ouvert et la refroidir. Comment varie la charge Q obtenue en fonction de T ? La figure n° 11 le montre.

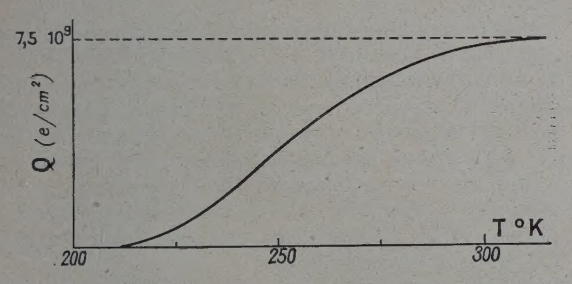


Fig. 11. — Charge créée par refroidissement consécutif à un réchauffement à la température T portée en abscisse.

Nous avons constaté que là encore le temps n'intervient pas. Une cellule maintenue plusieurs heures en court-circuit à 208 °K par exemple ne se charge aucunement par refroidissement. De même une cellule maintenue en court-circuit plusieurs heures à 230 °K prendra par refroidissement la même charge que si elle n'y était restée qu'une minute.

Il est intéressant de noter que la température de 210 °K représente le départ de la courbe de la figure n° 1 comme celui de la courbe de la figure n° 10.

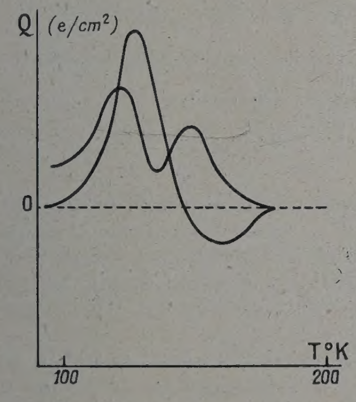


Fig. 12. — Cycle de réchauffement et de refroidissement à partir de 90 °K pour une cellule court-circuitée à 90 °K.

Reprenons l'expérience de décharge par court-circuit suivie de réchauffement décrite en II (voir figure n° 7). La cellule se trouve alors déchargée à une température de 180 °K environ. Un refroidissement fait alors apparaître un nouveau type de courbe : figure n° 12.

Le phénomène est plus lisible en portant en abscisse alternativement réchauffement et refroidissement (*fig.* 13).

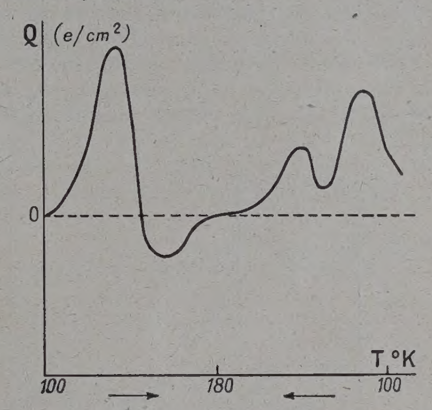


Fig. 13. — Cycle de réchauffement et de refroidissement à partir de 90 °K pour une cellule court-circuitée à 90 °K avec abscisses croissantes puis décroissantes.

La cellule se trouve ramenée à 90 °K et déchargée : ce cycle peut être reproduit indéfiniment, semble-t-il. Nous avons une succession de 10 cycles enregistrés sur une durée de 4 heures sans modification apparente.

Mais si dans la phase de réchauffement on dépasse 200 °K la courbe de refroidissement se modifie et se rapproche d'autant plus de la courbe n° 1 que la température de réchauffement a été plus élevée.

La figure n° 14 reproduit ainsi les courbes de refroidissement obtenues après des températures de réchauffement T' respectives de : 190°, 210°, 212°, 300 °K.

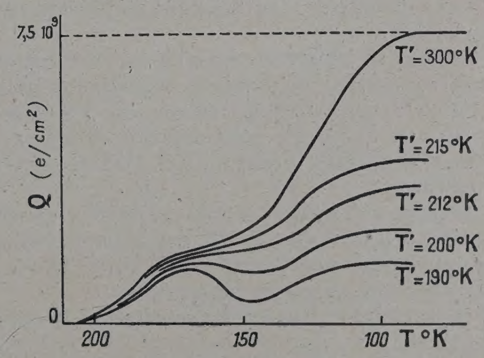


Fig. 14. — Courbes de refroidissement en fonction de la température de réchauffement à partir de 90°.

Encore une expérience sur cette cellule. Reprenons la courbe de réchauffement de la figure n° 7. Après la branche ascendante traduisant l'apparition de charges d'une polarité déterminée, nous avons une branche descendante qui prouve l'annu-

lation de ces charges. La cellule étant toujours dans la forme F, cette annulation doit être due à l'apparition de charges de signe contraire. Pour le vérifier, au cours du réchauffement, arrêtons celui-ci à 120 °K et court-circuitons la cellule. En reprenant le réchauffement nous voyons apparaître les charges contraire que nous avions prévues : figure 15.

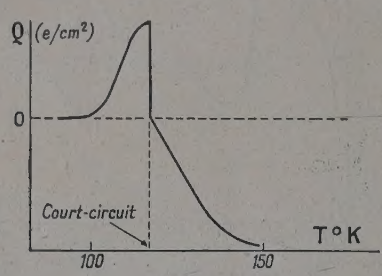


Fig. 15. — Mise en évidence de l'apparition de charges de signe contraire.

Les charges sont alors de même sens que celles produites par l'effet photoélectrique normal. Et pourtant là encore l'arrivée d'un nombre convenable de photons fait disparaître ces charges et ramène la cellule à l'état C.

Deuxième partie

Vue d'ensemble sur les phénomènes aux basses températures. — Nous pouvons considérer qu'une photopile au sélénium possède aux températures voisines de la température ambiante un état stable que nous appellerons « état chaud » ou C. La courbe de sensibilité spectrale est bien définie et ne présente que de légères modifications en fonction de la température.

Toutefois sa résistance interne (et sa force électromotrice à vide) augmentent rapidement lorsque la température décroît selon la loi simple $R = R_0 \exp(\Delta E/kT)$ mettant en évidence un niveau d'impuretés d'énergie $\Delta E = 0,20$ électron-volt environ.

Lorsqu'on refroidit la cellule il apparaît progressivement à partir de 210 °K un nouvel état que nous appellerons « état froid » ou F dont l'existence se manifeste de plusieurs manières :

a) la sensibilité spectrale commence à baisser vers 210 °K ;

b) la résistance R augmente toujours ;

c) en circuit ouvert des charges apparaissent aux bornes de la cellule.

Vers 100 °K la cellule s'est stabilisée dans la forme F qui n'est plus modifiée par un refroidissement plus poussé. Cet état est caractérisé par les phénomènes suivants :

a) la sensibilité est pratiquement nulle, inférieure à 1/3 000 de ce qu'elle est à 300 °K ;

b) la résistance s'est stabilisée à une valeur très élevée, ne dépendant pratiquement plus de la température ;

c) la chargée libérée atteint environ 10^{10} électrons par centimètre carré à 100 °K et ne varie plus avec T.

Entre ces deux températures 100 °K et 210 °K existe toute une série d'états intermédiaires fonctions de la température et ne dépendant pas du temps de séjour à cette température. Les changements d'état accompagnant les changements de température se produisent en un temps inférieur à celui que notre appareillage nous permet d'apprécier, c'est-à-dire selon les cas, de quelques secondes à une minute. Nous allons voir que ces états ont des propriétés particulières.

Les formes C et F ont des conditions et des domaines de stabilité nettement différents et les processus de passage de l'un à l'autre ne sont pas tous réversibles.

Les trois croquis de la figure n° 16 le montrent :
forme C : stable dans le domaine $T > 210$ °K
forme F : stable dans le domaine $T < 210$ °K.

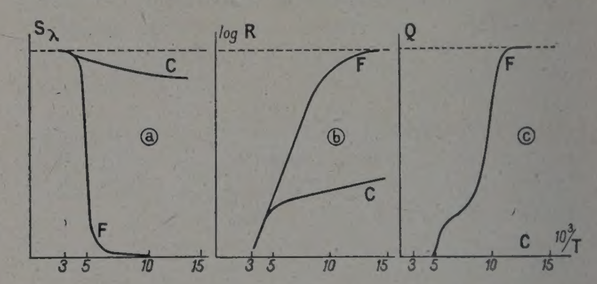


Fig. 16. — Courbes caractéristiques des états « chauds » (C) et « froid » (F) :
a) sensibilité spectrale ;
b) log de la résistivité ;
c) quantité d'électricité libérée.

Aux basses températures la lumière transforme rapidement la forme F en forme C stable et dont les propriétés en fonction de T sont réversibles à toute température à condition que les cycles thermiques étudiés ne traversent pas la température de 210 °K.

Le refroidissement d'une température supérieure à 210 °K à une température inférieure à 210 °K transforme partiellement la forme C en forme F : la transformation est totale si la température est descendue à 100 °K environ.

Si à aucun moment la cellule ne reçoit de lumière son état est parfaitement défini à chaque température et les courbes F des figures 16*a* et 16*b* peuvent être décrites indifféremment dans un sens ou dans l'autre. La courbe 16*c* n'est pas réversible car aux charges libérées pendant le refroidissement s'ajoutent les charges libérées pendant le réchauffement qui ne sont pas opposées (voir *fig.* 3).

En somme les apparitions et disparitions de charges électriques sur les faces de la couche d'arrêt ne sont autre chose que des témoins de transformations se produisant au sein de la couche d'arrêt par effet thermique.

Deux formes stables sont mises en évidence l'une C pour $T > 210$ °K l'autre F pour $T < 210$ °K. Le domaine 100 °K $< T <$ 210 °K est un domaine de transformations thermiquement réversibles. A une température quelconque l'action de la lumière transforme de manière irréversible la forme F en forme C qui reste stable à la température en question ou au cours de cycles thermiques ne franchissant pas la température critique de 210 °K.

Cette transformation étant d'origine thermique, il est logique de supposer qu'elle est due au dépeuplement d'un niveau au profit d'un autre qui se sature.

Des photons d'énergie convenable (0,74 μ soit 1,68 eV) sont susceptibles de faire réoccuper les places vacantes et de ramener la cellule dans son état initial. Certains niveaux seraient donc métastables.

Manuscrit reçu le 18 avril 1958.

LARGEUR DE RAIES DANS LE SPECTRE DE VIBRATION-ROTATION POUR HCl ET CH_4. VARIATION AVEC LA PRESSION

Par Mme MIREILLE CAMEO,
Laboratoire des Recherches Physiques de la Sorbonne, Paris.

Résumé. — Une méthode indirecte nous a permis la mesure des largeurs de raies dans le spectre moléculaire de vibration-rotation, avec un spectrographe Perkin-Elmer 12 C à prisme de LiF dont la faible dispersion ne conviendrait pas à des mesures directes.

Après une vérification de la validité des formules de calcul et des mesures à pression variable, nous avons effectué :

1) une étude de la variation, en fonction du nombre quantique de rotation, de la largeur de raies, pour la bande fondamentale de l'acide chlorhydrique. Cette variation s'avère en accord avec la théorie ;

2) la mesure de la largeur des raies + 9 et + 10 de la bande ν_3 du méthane.

Abstract. — An indirect method for measuring the line widths, in the vibration-rotation molecular spectra, was applied to HCl and CH_4, from measurements on a Perkin-Elmer spectrograph 12 C with LiF prism.

After establishing formulae for calculation, verification of their validity and a study of pressure broadening we have made :

1) a study of line width dependance with rotational quantum number, for the fundamental band of HCl. The experimental curve obtained corresponds with theory ;

2) measurements of line widths + 9 and + 10 of the CH_4 ν_3 band.

Introduction. — Il y a quelques années, la mesure de la largeur des raies de vibration-rotation de molécules simples à l'état gazeux se heurtait à de nombreuses difficultés expérimentales.

La largeur réelle d'une raie représente une grandeur difficilement mesurable directement sur un spectre et la valeur obtenue ainsi dépend, entre autres facteurs, de l'intensité de cette raie et de la largeur des fentes du spectrographe. Une mesure directe nécessite un système très dispersif permettant une bonne séparation des raies, une source très intense et l'utilisation de fentes très fines.

Il paraît donc inutile maintenant de tenir compte, à cause du manque de dispersion des spectrographes, des mesures directes effectuées avant 1939 par des auteurs tels que Becker, Grasse, Chao, Margenau, Cornell, Watson, Herzberg, Spinks [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8] sur des molécules gazeuses simples : HCl, HCN, NH_3. Plus récemment, Adel et Barker [9, 10, 11], grâce à un spectrographe très dispersif, ont pu obtenir directement la largeur des raies du gaz carbonique et de l'eau.

Les méthodes indirectes anciennes ne paraissent pas non plus apporter beaucoup de précision à ce sujet. Par contre Penner et Weber [12], après suppression de la structure fine par addition d'un gaz inerte à pression assez élevée, mesurent la largeur totale de la bande, pour l'oxyde de carbone et l'oxyde azotique, et en déduisent celle des raies. Cette méthode possède l'inconvénient de supposer égales les largeurs de toutes les raies, ce qui *a priori* n'est pas exact.

La méthode indirecte de Mme Vincent [13] nous paraît d'une utilisation plus générale et nous l'avons appliquée à la mesure des largeurs des raies de la bande fondamentale de l'acide chlorhydrique et de la bande ν_3 du méthane, à l'état gazeux.

Relativement aux corps que nous avons examinés, en laissant de côté les travaux anciens, nous trouvons des calculs théoriques de Lindholm [14] et de Foley [15] sur la largeur des raies de HCl, ainsi que le travail très important publié tout récemment par Benedict, Herman, Moore et Silverman [16] sur le même sujet (nous y reviendrons plus loin).

Les résultats sur la largeur des raies du méthane étant inexistants à notre connaissance, nous reprendrons l'étude commencée par Mme Vincent en 1954 [13].

PREMIÈRE PARTIE

A. **Méthode et mode opératoire.** — Nous appellerons :

Δ (en cm^{-1}) la demi-largeur de la raie à mi-hauteur,

α (en cm^{-2}) $= Ip$ l'intensité totale de la raie [p étant la pression, I (en cm^{-2} atm^{-1}) l'intensité par unité de pression].

Nous définissons z une absorption totale, égale

au produit de la largeur de fente dans le spectre a par l'absorption dans les conditions expérimentales $1 - T$:

$$z = a(1 - T).$$

Il existe une relation entre z, α, Δ, très complexe dans le cas général, qui se simplifie si la fente spectrale recouvre entièrement la raie et si l'absorption n'est ni trop grande ni trop faible [13].

$$z^2 = \pi\Delta\, Ip\, l. \qquad \text{(I)}$$

La technique expérimentale consistera à mesurer la transmission, T, au maximum d'absorption des raies, la largeur des fentes dans le spectre aux diverses longueurs d'ondes, a, l'épaisseur absorbante, l, et la pression, p.

Tous les spectres ont été enregistrés sur spectrographe Perkin-Elmer modèle 12 C équipé d'un prisme de LiF, à quadruple passage.

La méthode des lignes de base nous permet de déterminer T après enregistrement du spectre de la cuve vide et de la cuve pleine du gaz ; et selon le mode opératoire utilisé par Mme Vincent [13], nous calculons la largeur de fente dans le spectre pour la longueur d'onde de chacune des raies du gaz et pour chaque valeur de la fente utilisée.

B) **Études préliminaires.** — Nous avons voulu tout d'abord effectuer, avec diverses cellules remplies d'acide chlorhydrique à la pression atmosphérique, une vérification de la formule (I). Elle consistera à étudier la variation de la valeur z en fonction de la largeur f des fentes du spectrographe et à examiner la variation de z^2 lorsque nous utilisons des épaisseurs absorbantes variables l.

INFLUENCE DE f. — Pour obtenir une valeur correcte de z, donc de Δ, il faut que la largeur de fente dans le spectre soit inférieure à la demi-distance entre deux raies consécutives.

Pour HCl nous avons utilisé quatre valeurs de la fente différentes, toutes inférieures à la limite inférieure que l'on calcule comme égale à 230 μ, et les courbes $z = f(f)$ tracées, par exemple pour les raies, + 2 et — 5, nous montrent que, si pour les valeurs faibles de f la variation de z est importante, elle diminue beaucoup pour des fentes plus larges (*fig.* 1).

En utilisant par la suite des fentes de 200 μ et 220 μ, nous pouvons supposer la largeur de fente suffisamment importante pour couvrir la totalité de la raie et nous donner une mesure de l'absorption totale « vraie ».

Des expériences similaires effectuées avec le méthane nous indiquent une fente utilisable comprise entre 100 μ et 130 μ.

INFLUENCE DE l. — Les courbes $z^2 = f(l)$, tracées ici par exemple pour les raies intenses, — 2, et, — 5, s'avèrent, aux erreurs d'expériences près,

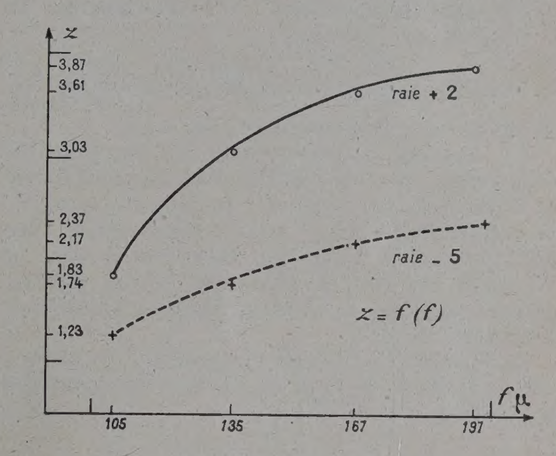


FIG. 1. — HCl. Variation de la quantité z en fonction de la largeur des fentes du spectrographe f.

linéaires et passent par l'origine (*fig.* 2). Comme prévu, pour les raies très faibles, 9 et 10, où nous ne sommes plus dans des conditions suffisantes d'approximation, nous n'obtenons plus de droites.

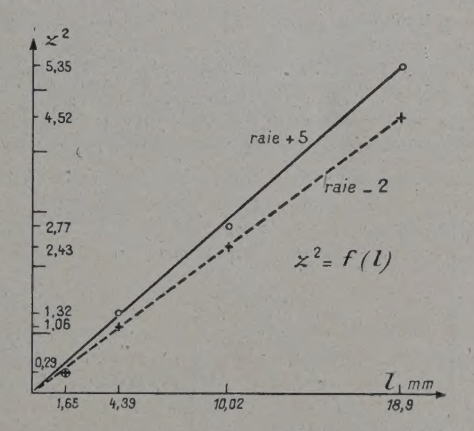


FIG. 2. — HCl. Variation de la quantité z^2 en fonction de l'épaisseur absorbante l.

Dans cette première partie, nous avons défini une méthode et un mode opératoire, vérifié la validité d'une formule et étudié ses limites d'application.

Il nous reste maintenant à aborder la mesure systématique de Δ et l'étude de sa variation en fonction de la pression pour l'acide chlorhydrique et le méthane. (Les valeurs de I n'étant pas obtenues de la même manière pour les deux gaz, nous traiterons le problème séparément.)

DEUXIÈME PARTIE

A) **Acide chlorhydrique.** — Nous rappelons les conditions opératoires :

$l = 1{,}89$ cm $f = 200\ \mu$ et $220\ \mu$.
p compris entre 0,058 atm. et 1 atm.

Étude de la bande fontamental de 3,46 μ.

Les mesures les plus récentes de l'intensité de cette bande, effectuées par Benedict, Herman, Moore et Silverman [16] donnent : I_0 (intensité totale de la bande) $= 130$ cm^{-2} atm^{-1}. Cette valeur bien qu'inférieure à celle que donnent Penner et Weber [17] en 1953 est confirmée par des résultats obtenus par Coulon, Galatry, Oksengorn, Robin et Vodar [18] en 1954.

La formule (II) donne l'intensité I de chaque raie en fonction de I_0 et de J le nombre quantique de rotation

$$I = I_0 \frac{\nu}{\nu_0} \frac{J}{Q} e^{-\sigma(J-1)J} \qquad \text{(II)}$$

avec

$$\sigma = \frac{h^2}{8\pi^2 MKT}$$

(h, K, T ayant les significations habituelles et M étant le moment d'inertie).

Q représente la fonction de partititon de rotation

$$Q = \sum_{J=0}^{J=\infty} (2J+1)\, e^{-\sigma(J+1)J} \simeq \frac{1}{\sigma} + \frac{1}{3}.$$

Nous avons calculé les valeurs de $\pi\Delta$ aux diverses pressions et un premier examen des résultats nous montre une augmentation régulière en fonction de la pression. En traçant les courbes $\pi\Delta = f(p)$

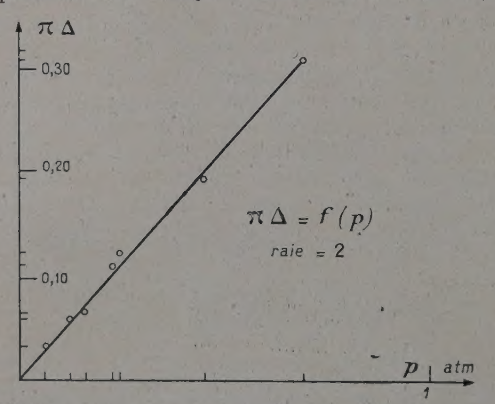


Fig. 3. — HCl. Variation de $\pi\Delta$ en fonction de la pression p.

(*fig.* 3) nous voyons que cette variation est linéaire. Nous remarquons toutefois des points aberrants pour les deux pressions les plus élevées et pour les raies les plus fortes. Dans le cas d'une pression élevée, une raie intense occupe un grand domaine, que ne recouvre pas entièrement la largeur a de la fente dans le spectre. Ce domaine se définit comme l'intervalle de fréquence dans lequel T (la transmission) se trouve inférieur à $1 - \varepsilon$ (ε petit) on a

$$d \sim 2\Delta \sqrt{\frac{Ip\ l}{\pi\Delta\varepsilon}}\ (\text{en cm}^{-1}).$$

On obtient pour la raie $+3$ et à la pression atmosphérique $d \sim 10$ cm^{-1}, alors qu'à cet endroit $a \sim 5$ cm^{-1}. La valeur exacte de $\pi\Delta$, à la pression atmosphérique pour les raies les plus intenses, sera une valeur extrapolée sur les droites $\pi\Delta = f(p)$ tracées grâce à des mesures aux faibles pressions.

Ces valeurs de $\pi\Delta$ ainsi obtenues ne tiennent pas compte de la présence, dans le gaz utilisé, des deux isotopes ^{35}Cl et ^{37}Cl qui donnent les composés H ^{35}Cl et H ^{37}Cl. Chaque raie de rotation, que nous avons mesurée se compose en réalité d'un doublet séparé par 2 cm^{-1} ; et la largeur de fente utilisée ne permettait pas de les séparer. Or pour les raies intenses, nous avons vu que le domaine occupé par la raie peut atteindre 10 cm^{-1} ; dans ce cas les deux raies empiètent totalement l'une sur l'autre et la largeur de chacune des composantes sera égale à la valeur calculée plus haut.

Nous admettrons ce qui précède pour les raies -5, -4, -3, -2, -1, $+1$, $+2$, $+3$, $+4$, $+5$, $+6$. Par contre les raies faibles -10, -9, -8, $+9$, $+10$ peuvent être supposées parfaitement séparées : dans ce cas la formule (III) donne Δ réel en fonction de la valeur calculée

$$\Delta_{\text{calc.}} = \Delta_{\text{réel}} \left(1 + \frac{2\sqrt{\alpha_1 \alpha_2}}{\alpha_1 + \alpha_2}\right). \qquad \text{(III)}$$

Le rapport des intensités des deux isotopes α_1/α_2 est environ 3.

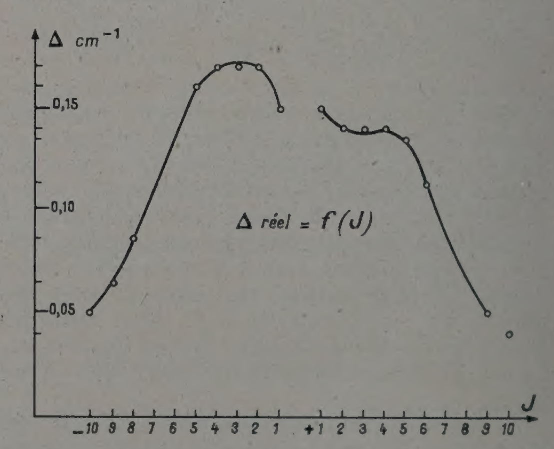


Fig. 4. — HCl. Variation de la demi-largeur de raie en fonction du nombre quantique de rotation J.

(Nous avons évidemment supposé égales les largeurs de chacune des composantes.)

Nous pouvons dès lors tracer une courbe (*fig.* 4)

donnant les variation de la largeur réelle de chaque raie en fonction du nombre quantique de rotation et donner le tableau de ces diverses valeurs (tableau I).

INTERPRÉTATION. — 1) *Les courbes $\pi\Delta = f(p)$ passent par l'origine, ce qui correspond à une valeur négligeable de la largeur naturelle de la raie et de et de l'élargissement par effet Doppler par rapport aux autres causes d'élargissement.*

2) *Les courbes $\pi\Delta = f(p)$ sont linéaires, ce qui nous amène à conclure à un élargissement uniquement dû aux chocs des molécules avec leurs voisines.*

3) *Il existe une très grosse variation de la largeur des raies en fonction du nombre quantique de rotation*, variation difficilement explicable si, au cours des chocs, toutes les molécules agissent de façon identique. Mais pour HCl, divers auteurs, Cornell [8] par voie expérimentale, Foley [15] et Lindholm [14] par leurs calculs et, plus récemment Benedict, Herman, Moore et Silverman [16], sont d'accord pour dire que tous les chocs ne sont pas identiques.

Le nombre des molécules dans un état de rotation donné est proportionnel à la distribution thermique de Maxwell-Boltzmann. Un phénomène de résonance se produit lors du choc de deux molécules dans des états de rotation voisins et cause un élargissement supplémentaire. Ainsi plus les molécules seront nombreuses dans un état de rotation donné, plus elles auront de chances de rencontrer des molécules dans des états voisins.

Lindholm [14] calcule ainsi l'élargissement par résonance lorsque $J' - J = \pm 1$ pour toutes les raies de la branche négative et de la branche positive. Il obtient un effet symétrique pour les raies des deux branches avec un maximum d'élargissement pour les raies 2, 3, 4, 5. Puis il fait le calcul pour $J' - J = {}^{0}_{-2}$ dans la branche négative et pour $J' - J = {}^{+2}_{0}$ dans la branche positive et il obtient, dans ce cas, un élargissement supérieur pour la branche négative. Pour $|J' - J| > \pm 2$, on peut négliger l'effet de résonance. Ces calculs expliquent l'allure de notre courbe $\Delta = f(J)$ en précisant que nous n'avons fait que mesurer la largeur totale due à l'addition des diverses causes d'élargissement.

B) **Méthane.** — Soit $l = 1{,}89$ cm, $f = 104\ \mu$ et $124\ \mu$ et p compris entre 0,057 et 0,708 atm.

Tout d'abord nous n'étudierons pas la variation de $\pi\Delta$ en fonction de p, mais celle de la quantité z^2/pl qui, pour une même raie, se comporte en fonction de p, de la même manière que $\pi\Delta$ et qui ne fait pas intervenir la valeur de I très controversée (*fig.* 5).

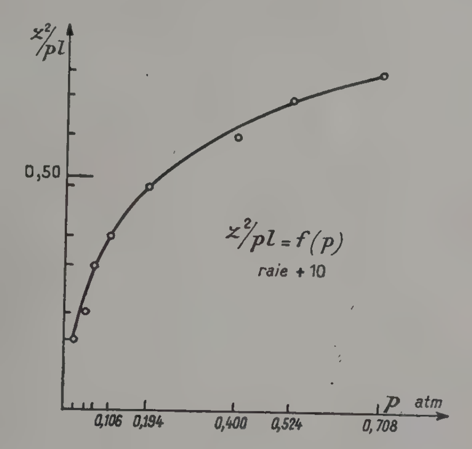


FIG. 5. — CH_4. Variation de la quantité z^2/pl en fonction de la pression p.

Contrairement à ce que nous observions pour HCl, l'augmentation de cette quantité, d'abord très rapide pour les faibles pressions, diminue pour des pressions plus fortes. En traçant les courbes $z^2 = f(p)$ nous voyons que la variation d'abord lente devient rapidement linéaire (*fig.* 6). Nous nous servirons de ces deux séries de courbes pour extrapoler une valeur de z^2 à la pression atmosphérique où, en raison de difficultés expérimentales, nous n'avons pu effectuer de mesures directes.

Ensuite à l'aide des valeurs de I mesurées pour chaque raie par Mme Vincent pendant notre travail (mesures non publiées), nous calculons les valeurs $\pi\Delta$ aux diverses pressions.

INTERPRÉTATION. — Les résultats ainsi calculés nous paraissent surprenants : ainsi pour les raies

TABLEAU 1

HCl. VALEUR RÉELLE DE LA LARGEUR DES RAIES DE CHACUNE DES COMPOSANTES EN FONCTION DU NOMBRE QUANTIQUE DE ROTATION

J	— 10	— 9	— 8	— 7	— 6	— 5	— 4	— 3	— 2	— 1
Δ cm^{-1}	0,05	0,065	0,09	0,11	0,14	0,16	0,17	0,17	0,17	0,15
J	+ 1	+ 2	+ 3	+ 4	+ 5	+ 6	+ 7	+ 8	+ 9	+ 10
Δ cm^{-1}	0,15	0,14	0,14	0,14	0,135	0,11	0,10	0,07	0,05	0,04

d'ordre J élevé, la valeur $\pi\Delta$ devient quatre fois supérieure à celle de raies plus étroites.

L'étude effectuée par Boyd, Thompson et Williams [19] nous apporte l'explication de ce phé-

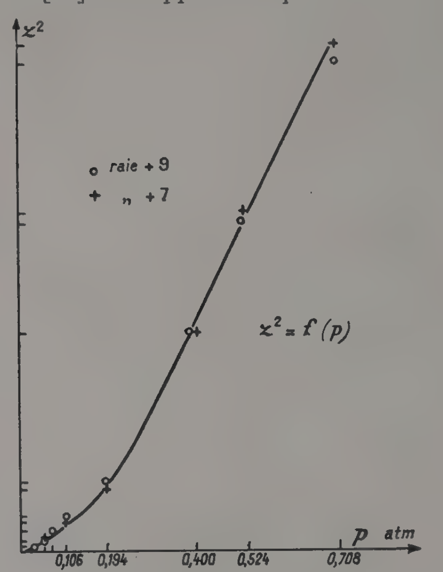


Fig. 6. — CH_4. Variation de la quantité z^2 en fonction de la pression p.

nomène par l'enregistrement d'un spectre du méthane à une très grande dispersion et par l'explication qu'ils donnent de sa complexité :

« Chaque raie peut se partager en une ou plusieurs composantes à cause d'interactions de Coriolis. On peut observer en outre la présence effective des raies d'une bande de vibration en principe interdite. De plus à la partie négative de la bande viennent se mêler les raies dues aux bandes $2\nu_4$ et $\nu_2 + \nu_3$. »

Il en résulte que nous avons probablement mesuré parfois la largeur d'un ensemble de raies, à cause de leur très important enchevêtrement.

Après élimination des résultats obtenus : 1) pour les raies simples $+ 6$, $+ 7$, $+ 8$, à cause de leur trop grande intensité, 2) pour les raies $+ 1$ et $+ 2$ à cause de la proximité de la branche Q, nous avons choisi deux raies simples $+ 9$ (3 113,8 cm^{-1}) et $+ 10$ (3 122,9 cm^{-1}). Leurs domaines dans le spectre n'empiètent pas sur celui de leurs voisines ce qui conduit aux largeurs

$$\Delta_{+9} = 0,040 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta_{+10} = 0,038 \text{ cm}^{-1}.$$

à la pression atmosphérique

Ces valeurs, faibles, surtout si l'on admet l'élargissement dû aux choc accrus par des actions intermoléculaires, dépendent de l'intensité des raies. Welsh, Pashler et Dunn [20] qui donnent une valeur I_0 (intensité totale de la bande) inférieure à celle que Mme Vincent a obtenue, ne paraissent pas tenir compte de la complexité de la bande. De plus si nous adoptions le chiffre des précédents auteurs Δ diminuerait encore.

Pour expliquer cette faible valeur de la largeur de raie, nous avons effectué des mesures sur des spectres de mélanges de méthane et d'air, les pressions partielles du méthane étant les mêmes que précédemment et la pression totale correspondant toujours à la pression atmosphérique. Le tableau 2 donne les valeurs de z^2/pl dans ce cas pour les raies $+ 9$ et $+ 10$ ainsi que celles qui avaient été précédemment trouvées.

Au fur et à mesure que la proportion d'air croît la quantité z^2/pl augmente. Donc, d'après nos expériences, l'élargissement causé par l'air est supérieur à celui que produisent des molécules de méthane, ce qui revient à faire intervenir, dans l'élargissement par chocs, le diamètre moléculaire. En effet, plus la taille d'un nombre donné de molécules reste petite, moins le nombre de chocs est important et moins l'élargissement est grand. Ici le diamètre des molécules de méthane, inférieur à celui des molécules d'azote, nous explique le phénomène d'accroissement de la valeur z^2/pl lorsque la proportion d'air augmente, ainsi que la faible largeur des raies du méthane.

Conclusion. — Nous pouvons comparer les résultats précédents avec ceux obtenus par Penner et

TABLEAU 2

CH_4. Valeurs de z^2/pl pour différentes pressions avec et sans adjonction d'air pour les raies $+ 9$ et $+ 10$.

p (atm.)	0,708	0,525	0,400	0,194	0,106	0,0703	0,057
Raie + 9 avec air	0,91	0,96	0,98	1,07	1,15	1,22	1,10
sans air	0,81	0,73	0,65	0,54	0,40	0,36	0,20
Raie + 10 avec air	0,83	0,90	0,90	1,03	1,00	0,94	0,98
sans air	0,73	0,69	0,60	0,49	0,34	0,31	0,21

Weber [12] d'une part et Mme Vincent [13], d'autre part pour l'oxyde de carbone et l'oxyde azotique. Leurs résultats concordent et indiquent un élargissement indépendant du nombre quantique de rotation et linéaire en fonction de la pression. Ainsi Mme Vincent donne :

$$\Delta_{CO} = 0{,}038 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta_{NO} = 0{,}040 \text{ cm}^{-1}.$$

Dans ces deux cas particuliers et à la pression atmosphérique, la largeur de la raie est uniquement due au phénomène de chocs. L'élargissement identique, qu'il soit dû à des molécules de la substance ou à celles de l'air, correspond bien à des diamètres à peu près analogues pour ces deux gaz et égaux à ceux de l'azote.

La valeur $\Delta_{+10} = 0{,}040$ cm^{-1} obtenue pour HCl nous montre que, pour des niveaux de rotation d'ordre plus élevé, lorsque le phénomène de résonance devient négligeable, la largeur de raie serait inférieure à celle de CO et NO ce qui correspond bien à un diamètre moléculaire plus faible de HCl.

Ce travail a été exécuté sous la direction de M. Lecomte, Directeur de Recherches au C. N. R. S. et je tiens à le remercier par l'intérêt qu'il a pris à ce travail. Mes remerciements s'adressent aussi à Mme Vincent pour ses judicieux conseils.

Manuscrit reçu le 18 avril 1958.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Becker (G.), *Z. Physik*, 1925, **34**, 583.
[2] Grasse (W.), *Z. Physik*, 1934, **89**, 261.
[3] Margenau (H.), *Phys. Rev.*, 1936, **49**, 596.
[4] Chao (S. H.), *Phys. Rev.*, 1936, **50**, 271.
[5] Cornell (J. D.) et Watson (W. W.), *Phys. Rev.* 1936, **50**, 279.
[6] Herzberg (G.), Spinks (J. W. T.) et Watson (W. W.), *Phys. Rev.*, 1936, **50**, 1186.
[7] Watson (W. W.) et Margenau (H.), *Phys. Rev.*, 1937, **51**, 48.
[8] Cornell (J. D.), *Phys. Rev.*, 1937, **51**, 739.
[9] Adel (A.), *Phys. Rev.*, 1947, **71**, 806.
[10] Adel (A.), *Phys. Rev.*, 1953, **90**, 1024.
[11] Adel (A.) et Barker (E. F.), *Rev. Mod. Physics*, 1944, **16**, 236.
[12] Penner (S. S.) et Weber (D.), *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 1351.
[13] Vincent-Geisse (J.), *Thèse*, Paris, 1954.
[14] Lindholm (E.), *Z. Physik*, 1939, **113**, 596.
[15] Foley (H. M.), *Phys. Rev.*, 1946, **69** (616°).
[16] Benedict (W. S.), Herman (R.), Moore (G. E.) et Silverman (S.), *Canad. J. Phys.*, 1956, **34**, 850.
[17] Penner (S. S.) et Weber (D.), *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 1503.
[18] Coulon (R.), Galatry (L.) et Oksengorn (B.), et Robin (S.), *J. Physique Rad.*, 1954, **88**, 641.
[19] Boyd (D. R. J.), Thompson (H. W.) et Williams (R. L.), *Proc. Roy. Soc.*, London, 1952, **213**, 42.
[20] Welsh (H. L.), Pashler (P. E.) et Dunn (A. F.), *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 340.

EMPLOI DE LA MASSE EFFECTIVE ET DE LA MASSE ÉLECTRONIQUE NORMALE DANS LES SEMI-CONDUCTEURS

Par Daniel CURIE,
Laboratoire de Luminescence, Faculté des Sciences, Paris.

Résumé. — J. Friedel a suggéré que pour décrire un niveau d'impureté, une équation du type Wannier mais renfermant la masse ordinaire de l'électron libre peut donner dans certains cas une meilleure approximation que l'équation usuelle renfermant la masse effective des électrons de conductibilité. Ceci semble le cas pour les pièges à électrons dans certains cristaux luminescents, et en particulier dans les ZnS phosphorescents.

Il faut pour cela que le développement en fonctions de Bloch de la fonction d'onde du niveau d'impureté ne renferme que des termes correspondant à des énergies suffisamment élevées dans la bande de conductibilité (électrons sensiblement libres) ; ceci peut être réalisé dans certains cas pour des niveaux profonds. Par contre dans le cas de niveaux peu profonds (donneurs dans Ge et Si), le développement ne renferme que des termes voisins du bas de la bande : on a alors l'équation de Wannier avec la masse effective.

Application (à défaut du réseau ZnS réel) au réseau de Kronig et Penney à une dimension.

Abstract. — J. Friedel has suggested that in some cases an impurity level may be better described by a Wannier-type equation using the free electron mass than by the usual Wannier equation using the effective mass. This is perhaps the case for electron traps in sulphide phosphors. Such a proceeding is valid for some *deep* levels, when, in the development of the wave function of the impurity level into series of Bloch functions, high-energy terms only appear : these terms may be associated with almost free electrons in the conduction band. On the other hand, *shallow* donors in Ge and Si are described by a development using only low-energy Bloch functions : thus the effective electron mass at the the bottom of the conduction band must be introduced into the Wannier equation. The one-dimensional Kronig-Penney lattice model is studied as an example.

I. Introduction.

— I.1.— On sait que le calcul d'un niveau d'impureté par l'équation de Wannier n'est légitime que si ce niveau est très proche de la bande de conductibilité [1]. En désignant par E l'énergie du niveau créé par le potentiel perturbateur V_i et par $\varepsilon = E - E_0$ la profondeur de ce niveau au-dessous du bas E_0 de la bande de conductibilité (cf. *fig.* 2), cette profondeur est alors donnée par :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^*}\Delta + V_i(\mathbf{r})\right] F(\mathbf{r}) = \varepsilon F(\mathbf{r}) \qquad (1)$$

(cas d'une bande isotrope non dégénérée ayant son minimum à $\mathbf{k} = 0$) ; $F(\mathbf{R}_j)$ est le coefficient de la fonction de Wannier $w(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$ localisée autour du nœud $\mathbf{R}_j$ du réseau dans le développement de la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$ décrivant le niveau d'impureté :

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum F(\mathbf{R}_j)\, w(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j).$$

Si $F(\mathbf{r})$ varie lentement on peut aussi bien écrire avec Luttinger et Kohn [2] :

$$\psi(\mathbf{r}) \simeq F(\mathbf{r}) \,.\, \varphi_0(\mathbf{r})$$

$\varphi_0(\mathbf{r})$ étant la fonction de Bloch du bas de la bande de conductibilité. En ce cas le niveau d'impureté est donc décrit par la fonction $F(\mathbf{r})$ modulée avec la période du réseau.

Dans le cas d'un niveau situé profondément en dessous de la bande de conductibilité, il n'est plus permis de calculer l'énergie du niveau par l'équation (1). J. Friedel a montré qu'on devrait en général obtenir une approximation plutôt meilleure en *introduisant dans* (1) *la masse normale* m *de l'électron libre, plutôt que la masse effective* m^* [3] :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V_i(\mathbf{r})\right] F(\mathbf{r}) = \varepsilon F(\mathbf{r}). \qquad (2)$$

On a d'ailleurs l'idée intuitive qu'un électron situé sur un niveau d'impureté peu profond est presque libre dans une grande portion du réseau, — d'où l'introduction de la masse effective correspondant au bas de la bande de conductibilité —, tandis que pour un électron situé sur un niveau plus profond ou plus localisé la masse effective des électrons de conductibilité n'a pas à intervenir (1).

En général, l'approximation obtenue par la substitution pure et simple de m à m^* dans l'équation de Wannier [l'équation (2)] ne sera pas bonne ; elle pourra être meilleure si m^* est déjà très voisine de m.

I.2. — Cependant le cas des *pièges à électrons dans le sulfure de zinc* [4] a donné un très bon accord entre les expériences (phosphorescence et

(1) J. Friedel, S. Nikitine, Communications privées.

thermoluminescence) et cette façon de calculer la profondeur des niveaux par (2) et non par (1) :

Il semble exister dans les ZnS phosphorescents :

a) des pièges peu profonds, se laissant décrire par le modèle « en atome hydrogénoïde », c'est-à-dire dans lesquels l'électron capturé gravite autour d'une charge $+ e$ substitutionnelle ; la profondeur calculée pour ces pièges (qui s'identifie avec l'énergie d'activation thermique aux basses températures [5]) a pour expression :

$$\varepsilon = R/K_e^2 \qquad R = 13{,}5 \text{ eV}$$

où K_e est la *constante diélectrique effective* donnée par :

$$\frac{1}{K_e} = \frac{1}{K} + \frac{5}{16}\left(\frac{1}{K_0} - \frac{1}{K}\right).$$

Avec $K = 8{,}3$ constante diélectrique statique, $K_0 = 5{,}07$ constante diélectrique en haute fréquence, on prévoit :

$$\varepsilon_{\text{calculé}} = 0{,}28 \text{ eV}$$

ce qui coïncide exactement avec la valeur moyenne des résultats obtenus par les différents auteurs pour le piège responsable du pic de thermoluminescence vers 150 °K (cf. [4], Tableau I).

Le même accord — surprenant et probablement fortuit dans une certaine mesure — est obtenu avec CdS :

PIÈGES EN ATOME HYDROGÉNOIDE

	$\varepsilon_{\text{calculé}}$	$\varepsilon_{\text{observé}}$
ZnS	0,28 eV	0,28 eV
CdS	0,17 eV	0,17 eV

b) des pièges plus profonds, associés au luminogène, et se laissant décrire par le modèle « en molécule H_2^+ », constitués par le piège précédent perturbé par une deuxième charge $+ e$, due au centre luminogène voisin lorsqu'il est ionisé. La profondeur obtenue dépend de la distance r entre ces deux charges ; les calculs numériques peuvent être conduits jusqu'au bout, nous donnerons simplement la formule approchée :

$$\varepsilon \simeq (R/K_e^2) + (e^2/Kr).$$

Suivant les positions de voisinage entre ces deux charges $+ e$, on obtient :

PIÈGES EN MOLÉCULE H_2^+ DANS ZnS

$\varepsilon_{\text{calculé}}$		$\varepsilon_{\text{observé}}$	
0,815 eV		0,8 eV	
0,71 eV	(wurtzite seulement)	0,72 eV	
0,68 eV		0,66 eV	(souvent
0,63 eV		à	non
0,61 eV		0,63 eV	séparés)
0,565 eV		0,57 eV	

Il existe vraisemblablement de tels pièges aussi dans CdS, mais là on manque de données pour une comparaison avec l'expérience.

I.3. MODÈLE HYDROGÉNOIDE DANS D'AUTRES CRISTAUX IONIQUES. — On observe un accord semblable :

a) *Oxyde de zinc.* — Avec $K = 12$, $K_0 = 3{,}88$, on prévoit pour le modèle « en atome H » la profondeur thermique

$$\varepsilon_{\text{calculé}} = 0{,}26 \text{ eV}.$$

La thermoluminescence [6] donne deux pics, le plus important à 0,26 eV, un autre plus profond à 0,38 eV.

b) *Oxyde cuivreux.* — Avec $K = 9$, $K_0 = 4$, on a :

NIVEAU ACCEPTEUR DANS Cu_2O

$\varepsilon_{\text{calculé}}$	$\varepsilon_{\text{observé}}$
0,32 eV	0,32 eV

Il s'agit ici de l'énergie d'activation de la conductibilité à l'obscurité [7].

Par contre :

c) *Pour PbS*, avec $K = 17{,}9$ et $K_0 = 2{,}81$, on prévoit un niveau hydrogénoïde à une profondeur de 0,30 eV, qui ne paraît pas avoir été observé. La largeur de la bande interdite étant d'environ 0,34 eV, un tel niveau peut être noyé dans la queue de la bande d'absorption fondamentale.

d) *Dans les halogénures alcalins*, le modèle hydrogénoïde donne l'ordre de grandeur des énergies des centres F, mais les valeurs obtenues ont besoin de très fortes corrections, car l'électron capturé par une lacune d'ion négatif a, dans l'état fondamental, une grande probabilité de se trouver à l'intérieur de la lacune elle-même.

Les valeurs 0,26 ± 0,04 eV (dans ZnS irradié au Wood), 0,24 à 0,29 eV (dans ZnO) et 0,32 eV (dans Cu_2O) ont été aussi obtenues par R. Freymann et ses collaborateurs comme énergies d'activation de l'absorption dipolaire Debye [7]. Il faut cependant se méfier de telles coïncidences, comme l'a montré J. Le Fèvre (Diplôme d'Études Supérieures, 1957).

I.4. DANS LE GERMANIUM ET LE SILICIUM, on a affaire à des niveaux beaucoup moins profonds et il est indispensable d'introduire la masse effective électronique dans l'équation de Wannier. Les valeurs expérimentales de l'énergie d'ionisation pour les impuretés P, As et Sb sont [8] :

ÉNERGIES DES DONNEURS DANS Ge ET Si

	P	As	Sb
Si	0,044	0,049	0,039 eV
Ge	0,0120	0,0127	0,0096 eV

Avec l'emploi de la masse électronique normale, le modèle en atome hydrogénoïde donnerait, dans le silicium ($K \simeq K_0 \simeq 11{,}7$) :

$$\varepsilon_{\text{calculé}} = 0{,}099 \text{ eV}$$

et dans le germanium ($K \simeq K_0 \simeq 15{,}8$) :

$$\varepsilon_{\text{calculé}} = 0{,}054 \text{ eV}.$$

On trouve bien une profondeur de l'ordre des centièmes d'électron-volt, mais on ne peut guère parler d'accord avec l'expérience.

Mais avec l'emploi de la masse effective m^* (qui par suite de l'anisotropie est une moyenne convenable entre la masse longitudinale et la masse transversale), on doit multiplier les valeurs précédentes par le rapport m^*/m et l'on trouve avec Kittel et Mitchell [9] :

dans le silicium :

$$m^*_{\text{transversale}} = 0{,}19\ m \qquad m^*_{\text{transversale}} = 0{,}97\ m$$

$$\varepsilon_{\text{calculé}} = 0{,}0298 \text{ eV}$$

dans le germanium :

$$m^*_{\text{transversale}} = 0{,}082\ m \qquad m^*_{\text{transversale}} = 1{,}58\ m$$

$$\varepsilon_{\text{calculé}} = 0{,}00905 \text{ eV}.$$

L'accord avec l'expérience se trouve grandement amélioré ; il reste encore de notables corrections, attribuées aux effets de cœur (2). Ces corrections sont plus fortes pour le silicium que pour le germanium, le rayon des orbites y étant moins étendu :

$$a_{\text{Si}} \simeq 20 \text{ Å} \qquad a_{\text{Ge}} \simeq 45 \text{ Å}.$$

Dans ZnS on s'attend à des effets de cœur beaucoup plus considérables ; on a en effet :

$$a = K_e\, a_0 \qquad a_0 = \hbar^2/me^2$$

d'où $a \simeq 3{,}7$ Å : dans la wurtzite, l'orbite hydrogénoïde centrée sur une lacune soufre renferme en son intérieur le zinc premier voisin, à la distance $d = 2{,}35$ Å, mais passe sensiblement sur le zinc suivant, qui se trouve à la distance $5\,d/3$.

Dans NaCl, l'orbite hydrogénoïde centrée sur une lacune Cl^- aurait un rayon $a \simeq 2$ Å, tandis que le rayon de la lacune est 2,6 Å environ : l'orbite passerait dans la lacune et cette fois le modèle hydrogénoïde n'est plus valable.

Ainsi l'on ne serait attendu à un accord avec l'expérience bien plus médiocre pour (2) dans le cas de ZnS, CdS, etc... que pour (1) dans le cas de Si et Ge. Or c'est le contraire qui s'est produit. Peut-être nos approximations ont une validité meilleure qu'on le penserait *a priori* ; mais peut-être aussi ce bel accord risque de disparaître dans une théorie plus élaborée.

L'étude du mécanisme de la phosphorescence, en particulier, montre que le « bas de la bande de conductibilité » est une notion fort mal définie dans un cristal réel ; il en sera donc de même de l'énergie d'ionisation d'un niveau d'impureté, surtout lorsque celui-ci est peu profond : nous pouvons concevoir que l'équation de Wannier (1), rigoureuse pour un niveau peu profond dans le cristal idéalisé qui fait l'objet de nos calculs, se trouve donner dans le cristal réel de moins bons résultats que l'équation approchée (2) pour un niveau plus profond.

II. Conditions générales pour l'emploi de la masse normale au lieu de la masse effective. — II.1. — Un niveau d'impureté peut être décrit par un développement selon les fonctions de Bloch $\varphi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$, comprenant en toute rigueur tous les nombres d'onde $\mathbf{k}$ et toutes les bandes n :

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{n,\mathbf{k}} c_n(\mathbf{k})\ \varphi_n(\mathbf{k},\mathbf{r}). \tag{3}$$

Nous ne pouvons arriver à une équation du type Wannier, soit (1), soit (2), que si nous avons affaire à un niveau localisé encore suffisamment proche de la bande de conductibilité, par exemple, pour que le développement (3) ne renferme pratiquement que les φ_n de cette bande. Cette hypothèse faite, on obtient l'équation de Wannier sous la forme :

$$[\varepsilon_n(-\,i\,\nabla) + V_i]\ F(\mathbf{r}) = \varepsilon\ F(\mathbf{r}) \tag{4}$$

$\varepsilon_n(\mathbf{k})$ est l'énergie de l'électron dans la bande de conductibilité, ε la profondeur du niveau au-dessous de cette bande et $F(\mathbf{r})$ la transformée de Fourier de $c_n(\mathbf{k})$.

Lorsque le développement (3) ne renferme que des fonctions de Bloch du bas de la bande, on peut écrire :

$$\varepsilon_n(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m^*}\,k^2 \qquad \varepsilon_n(-\,i\,\nabla) = -\frac{\hbar^2}{2m^*}\,\Delta$$

(bande isotrope à minimum pour $k = 0$) et l'on retombe sur l'équation usuelle (1).

Par contre lorsque V_i est assez profond on devra utiliser dans (3) des fonctions de Bloch qui correspondent à une énergie élevée dans la bande ; la condition pour la validité de (2) est que pour ces énergies l'on puisse écrire :

$$\varepsilon_n(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m}\,k^2 \qquad \varepsilon_n(-\,i\,\nabla) = -\frac{\hbar^2}{2m}\,\Delta$$

(2) Il faut raccorder le potentiel coulombien, valable à grande distance de l'impureté, avec le potentiel de Hartree valable dans la cellule où se trouve l'impureté : on abaisse alors l'état fondamental (c'est-à-dire qu'on augmente $|\varepsilon|$) d'une manière qui dépend de la nature de l'impureté [8].

Le problème envisagé dans ce travail est différent : il s'agit de savoir par quelle équation l'on devra remplacer l'équation de Wannier avec la masse effective (1) — valable pour un niveau peu profond et peu localisé — dans le cas d'un niveau plus profond, mais toujours peu localisé. Dans le cas d'un niveau plus fortement localisé, l'équation du type Wannier, soit (2), soit (1), ne fournira bien entendu qu'une première approximation sur laquelle il conviendra d'effectuer les corrections d'effet de cœur si l'on veut raffiner le modèle.

c'est-à-dire que l'énergie cinétique $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ dans la bande de conductibilité soit donnée par la même expression que pour les électrons libres. Cette condition ne saurait être réalisée que d'une manière approchée ; il peut suffire qu'elle le soit au voisinage du moment moyen k_m.

La validité de l'équation (2) nécessite plusieurs conditions simultanées : il faut que le niveau d'impureté soit assez profond pour que k_m soit élevé dans la bande, mais pas trop localisé cependant, de manière que le développement (3) ne renferme pas une contribution appréciable des c_n dont le $\mathbf{k}$ est voisin de zéro, ou d'une autre bande.

II.2. Expression du moment moyen k'_m. — On traitera $|c_n(\mathbf{k})|^2$ comme la distribution de probabilité des diverses valeurs de k. Considérons un niveau d'impureté du modèle hydrogénoïde :

$$F(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} \exp(-r/a)$$

la transformée de Fourier de $F(r)$ est :

$$c(k) = \frac{(2a)^{3/2}}{\pi(1 + a^2 k^2)^2}$$

la distribution $I(k)$ des moments k est ainsi :

$$I(k) = 4\pi k^2 |c(k)|^2 = \frac{32\, a^3 k^2}{\pi(1 + a^2 k^2)^4}.$$

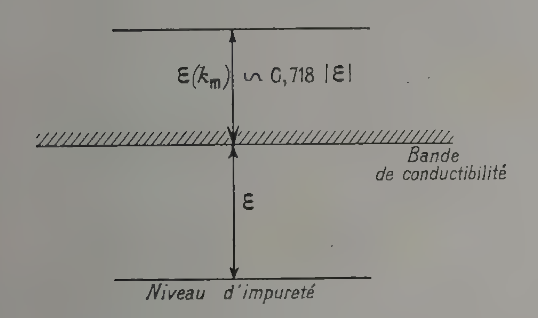


Fig. 1. — Énergie ε d'un niveau localisé (hydrogénoïde) et énergie moyenne $\varepsilon(k_m)$ des fonctions de Bloch décrivant ce niveau. Lorsque le niveau est peu profond, ces deux valeurs sont proches du bas de la bande de conductibilité et l'on obtient l'équation de Wannier avec la masse effective. Si par contre le niveau est profond, $\varepsilon(k_m)$ est elle-même de l'ordre de grandeur de ε (cf. Cours de P. Aigrain, 1956-1957).

Au moment moyen :

$$k_m = \frac{8}{3\pi a}$$

correspond l'énergie cinétique

$$\varepsilon(k_m) = \frac{64}{9\pi^2} |\varepsilon| = 0{,}718\ |\varepsilon|$$

proportionnelle à la profondeur ε du niveau.

On peut dresser le tableau suivant :

	ε eV	ε(k_m) eV
Atome d'hydrogène dans le vide	13,53	9,7
Modèle H dans Ge	0,01	0,01
Modèle H dans ZnS	0,28	0,20

Admettre la validité de (2) dans ZnS et de (1) dans Ge revient à admettre qu'*à une hauteur de 0,20 eV dans la bande, les électrons de conductibilité ont un comportement déjà beaucoup plus voisin de celui des électrons libres qu'à 0,01 eV* : hypothèse plausible, mais on ne saurait affirmer qu'elle est réalisée qu'en présence d'un traitement théorique rigoureux du ZnS, et alors les traitements approchés actuels du type Wannier seraient sans objet.

II.3. Estimation de la contribution des diverses bandes dans le développement [3]. — Kittel et Mitchell en avaient déjà donné une première évaluation [9] ; une formule plus récente de Kohn [8] est :

$$R = \frac{c_n}{c_{n_0}} = \frac{\varepsilon}{E_{\text{gap}}} \frac{a_R}{a}$$

n_0 désignant la bande de conductibilité et n une autre bande, par exemple la bande de valence. Comparons à cet égard Ge et ZnS :

	Ge	ZnS
ε profondeur du niveau	0,01 eV	0,28 eV
E_{gap} bande interdite	0,7 eV	3,7 eV
a_R constante du réseau	5,62 Å	5,41 Å
a rayon de l'orbite	45 Å	3,7 Å
R rapport des amplitudes	0,0018	0,11
$\|R\|^2$ rapport des probabilités	10^{-6}	10^{-2}

L'admission d'états de la bande de valence dans le développement (3), bien que considérablement plus forte dans ZnS que dans Ge, y reste cependant une faible perturbation.

III. **Essais de justification pour l'introduction de la masse normale et difficultés rencontrées.** — III.1. Formulations diverses utilisées pour décrire le niveau localisé. — Nous commencerons par utiliser le développement en fonctions de Bloch (méthode d'Adams [1]) :

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{n,\mathbf{k}} c_n(\mathbf{k})\ \varphi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}). \qquad (3)$$

Vu la relation entre les fonctions de Bloch φ_n et de Wannier w_n :

$$\varphi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_j e^{i\mathbf{k}.\mathbf{R}_j}\, w_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$$

il revient au même de poser :

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_j F(\mathbf{R}_j)\, w_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$$

en définissant $F(\mathbf{R}_j)$ par :

$$F(\mathbf{R}_j) = \sum_{n,\mathbf{k}} c_n(\mathbf{k})\, e^{i\mathbf{k}.\mathbf{R}_j}.$$

L'interpolation de $F(\mathbf{R}_j)$ par une fonction $F(\mathbf{r})$ qui est la transformée de Fourier de $c_n(\mathbf{k})$ ne présente pas de difficultés si les sommations à effectuer s'étendent en fait à une seule zone ($n = n_0$).

Si $F(\mathbf{r})$ varie lentement nous pouvons sortir $F(\mathbf{R}_j)$ de la somme précédente :

$$\psi(\mathbf{r}) = F(\mathbf{r}) \sum_j w_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$$

et comme en désignant par $\varphi_0(\mathbf{r})$ la fonction de Bloch du bas de la bande de conductibilité :

$$\varphi_0(\mathbf{r}) = \varphi_{n_0}(0, \mathbf{r}) = \sum_j w_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$$

nous obtenons :

$$\psi(\mathbf{r}) = F(\mathbf{r})\; \varphi_0(\mathbf{r}). \qquad (5)$$

Le niveau d'impureté se trouve alors défini par la fonction $F(\mathbf{r})$ modulée avec la période du réseau (cf. Luttinger et Kohn, [2], [8]). Mais l'équivalence avec (3) n'est qu'approchée.

J. Friedel utilise souvent le changement de variable (5), *définissant* par là la fonction $F(\mathbf{r})$ [3, 10]. Nous utiliserons successivement les deux formulations.

III.2. Méthode du développement en fonctions de Bloch. — Les φ_n sont les fonctions propres de l'hamiltonien du cristal parfait :

$$H_0\, \varphi_n = E_n(\mathbf{k})\, \varphi_n \qquad (6)$$

$$\varphi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})\, e^{i\mathbf{k}.\mathbf{r}}$$

tandis que ψ est fonction propre de l'hamiltonien du cristal perturbé par le potentiel V_i dû au défaut :

$$(H_0 + V_i)\, \psi = E\, \psi \qquad (7)$$

(les énergies seront désignées par E tant que l'origine des énergies n'est pas précisée, et par ε lorsque le bas de la bande de conductibilité est pris comme zéro d'énergie).

Nous serons amenés à postuler que la partie périodique $u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ d'une fonction de Bloch correspondant à une énergie suffisamment élevée dans la bande de conductibilité est très peu modulée dans l'espace :

$$\varphi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) :: e^{i\mathbf{k}.\mathbf{r}} \quad \text{pour } k \text{ assez grand.}$$

L'exemple du réseau de Kronig et Penney nous montrera que cette hypothèse est assez plausible. Dans le domaine d'énergies où cette approximation est valable, les électrons de conductibilité se comportent comme des électrons libres en ce sens que leur masse effective est égale à la masse normale de l'électron. Mais ceci ne suffit pas à assurer la validité de l'équation (2), il faut en plus que le zéro d'énergies soit le bas de la bande de conductibilité : ceci n'a pas lieu dans le réseau de Kronig et Penney ; mais celui-ci est assez éloigné des réseaux cristallins réels.

Soit V_R le potentiel périodique du réseau :

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V_R.$$

L'énergie correspondant à une fonction de Bloch en $e^{i\mathbf{k}.\mathbf{r}}$ (comme V_R n'est pas constant, ce ne peut être évidemment qu'une solution approchée) est :

$$E(\mathbf{k}) = \int \varphi^* H_0\, \varphi\, d\mathbf{r} = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \int V_R\, d\mathbf{r}.$$

Le bas de la bande de conductibilité ($k = 0$) sera le zéro d'énergies si

$$\int V_R\, d\mathbf{r} = 0.$$

En ce cas seulement, la profondeur ε calculée par (2) sera à porter à partir du bas de la bande de conductibilité. Cette condition pourra être satisfaite, en particulier pour certaines propriétés de symétrie du potentiel V_R.

Substituant le développement (3) dans l'équation d'onde (7), et tenant compte de (6) ainsi que l'orthonormalité des fonctions de Bloch, on a l'équation bien connue (voir par ex. Kohn [8]) :

$$[E_n(\mathbf{k}) - E]\, c_n(\mathbf{k}) + \sum_{n',\mathbf{k}'} (n, \mathbf{k}|V_i|n', \mathbf{k}')\, c_{n'}(\mathbf{k}') = 0 \qquad (8)$$

on a posé :

$$(n, \mathbf{k}|V_i|n', \mathbf{k}') = \int \varphi^*_{n}(\mathbf{k}, \mathbf{r})\, V_i\, \varphi_{n'}(\mathbf{k}', \mathbf{r})\, d\mathbf{r}.$$

Cette équation est rigoureuse.

Si V_i est constant, tous les $c_n(\mathbf{k})$ sont nuls sauf celui qui correspond au nombre d'onde $\mathbf{k}$ dans la $n^{\text{ième}}$ bande donné par :

$$E_n(\mathbf{k}) - E + V_i = 0. \qquad (9)$$

On a alors développé ψ avec une seule fonction de Bloch :

$$\psi = c_n(\mathbf{k})\; \varphi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}).$$

Bien entendu si V_i est vraiment constant, l'électron n'est plus localisé ; en ce cas, on a affaire à un nouveau cristal parfait dont les bandes d'énergie sont décalées de V_i : d'où ce résultat.

Appelons $\mathbf{k}_m$ la valeur de $\mathbf{k}$ solution de l'équation (9) : $c_n(\mathbf{k})$ a la forme d'une fonction $\delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}_m)$ et sa transformée de Fourier $F(\mathbf{r})$ est d'amplitude constante :

$$F(\mathbf{r}) :: e^{i\mathbf{k}_m.\mathbf{r}}.$$

On sait que $F(\mathbf{r})$ est solution de l'équation de Wannier sous la forme (4).

Cet exemple montre qu'un niveau d'impureté peut être à la fois *profond* (grand moment moyen k_m si V_i est grand) et *peu localisé* (faible étendue de la distribution $c_n(k)$ autour de k_m) ; ces deux condi-

tions simultanées, énoncées au § II.1, sont ainsi parfaitement compatibles.

Laissons maintenant V_i quelconque, mais faisons sur les φ_n intervenant dans le développement (3) l'hypothèse $u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \simeq$ const. :

$$(n, \mathbf{k} \,|V_i|\, n', \mathbf{k}') = \int V_i \, e^{i(\mathbf{k}'-\mathbf{k}).\mathbf{r}} \, d\mathbf{r}.$$

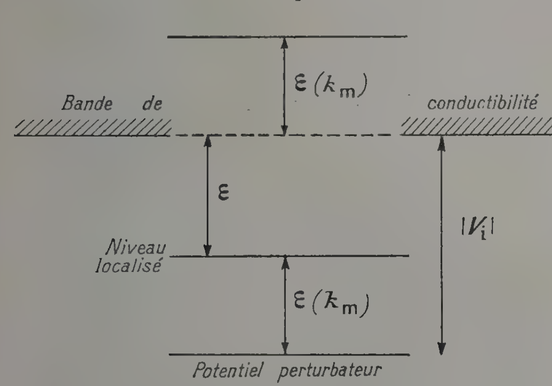


FIG. 2. — Lorsque le potentiel perturbateur V_i est constant, la fonction d'onde décrivant l'électron localisé fait intervenir la seule fonction de Bloch d'énergie $\varepsilon(k_m)$ dans la bande de conductibilité [3]. Si le niveau est profond, k_m sera grand ; si le niveau est peu localisé, il n'interviendra qu'une bande étroite d'énergies voisines de $\varepsilon(k_m)$.

Introduisons la transformée de Fourier U de V_i [2] :

$$U(\mathbf{k}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int e^{-i\mathbf{k}.\mathbf{r}} \, V_i(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r}$$

nous reconnaissons l'équation de Wannier dans l'espace des moments :

$$[E_n(\mathbf{k}) - E] \, c_n(\mathbf{k}) + (2\pi)^3 \sum_{\mathbf{k}'} U(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \, c_n(\mathbf{k}') = 0$$

d'où l'on remonte immédiatement à (4) en posant

$$F(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} c_n(\mathbf{k}) \, e^{i\mathbf{k}.\mathbf{r}}.$$

Nous avons ainsi justifié (4) sans rencontrer les difficultés que produit, dans le cas général, l'introduction de la modulation $u_n^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \; u_n(\mathbf{k}', \mathbf{r})$ dans l'élément de matrice $(|V_i|)$ [2, 8]. Le mieux serait alors une connaissance complète de $E_n(\mathbf{k})$ pour toutes les énergies dans le cristal parfait, mais faute de cela nous pourrons appliquer l'équation (2) si :

$$\varepsilon_n(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \qquad (10)$$

au voisinage du momen moyen k_m.

Nous avons examiné les formes possibles pour la courbe $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ dans [11] : la difficulté n'est pas que $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ se raccorde avec la parabole des électrons libres, mais que cette parabole ait pour sommet le bas A de la bande de conductibilité (*fig.* 3). Si on admet pour le spectre des énergies $E_n(\mathbf{k})$ l'allure classique figurant dans Seitz [12], ce raccordement serait plus aisé si la masse effective m^* au bas de la bande de conductibilité est supérieure à la masse normale m que si l'on avait $m^* < m$ (dans ZnS, l'absence d'effet d'extinction du champ magnétique sur l'électroluminescence suggère effectivement une masse effective élevée) ([3]).

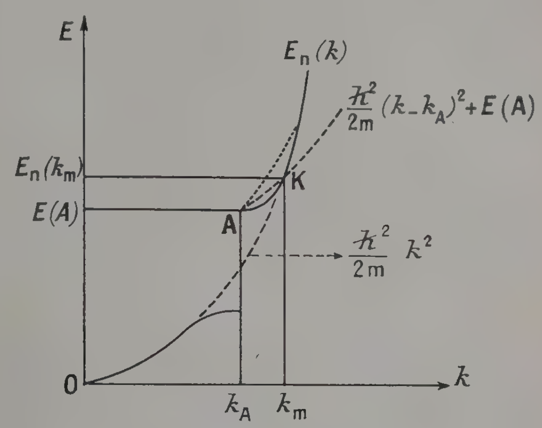


FIG. 3. — Courbe d'allure classique $E_n(\mathbf{k})$, d'après Seitz (en trait plein) [12].

Les courbes en tirets représentent les paraboles des électrons libres, d'origines respectives O et le bas A de la bande de conductibilité. Elles se coupent en K.

Si le moment k_m est voisin de l'abscisse de K, l'approximation de Wannier avec la masse normale est valable pour le niveau situé au-dessous de A comme pour le niveau situé au-dessous de O.

Pour la courbe en trait plein la courbure en A est faible et la masse effective au bas de la bande de conductibilité plus forte que celle de l'électron libre ; la courbe $E_n(\mathbf{k})$ passe par le point K et la méthode marche sous la condition précédente.

En pointillé la courbe $E_n(\mathbf{k})$ si $m^* < m$; elle passe ne pas par K et la méthode ne marche pas. Cette conclusion n'est valable qu'à une dimension.

Si l'on accepte pour la courbe $E_n(\mathbf{k})$ une allure plus complexe que celle figurant sur ce schéma (ce qui paraît bien être le cas en réalité), cette courbe pourrait coïncider avec la parabole des électrons libres *issue de A* sur un intervalle beaucoup plus grand, et la validité de la méthode serait générale pour un grand intervalle de valeurs de k_m.

([3]) Dans un cristal ionique tel que ZnS, la masse effective est certainement beaucoup plus élevée que dans le Germanium.

On a la règle de sommation :

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{m} \left[1 - \frac{2}{m} \sum_n \frac{|(n|p_x|n_0)|^2}{E_n - E_{n_0}} \right]$$

où $(n|p_x|n_0)$ est l'élément de matrice de l'opérateur p_x entre les états du bas de la bande de conductibilité n_0 et de toute autre bande n.

Dans ZnS la bande de conductibilité est attribuée à des niveaux des ions zinc et la bande de valence à des niveaux des ions soufre ; ceci n'est qu'une approximation, valable dans un modèle ionique du sulfure, mais certainement

Il est possible que l'égalité (10) soit réalisée d'une manière beaucoup plus générale que le suggère le schéma de la figure 3.

Si la masse effective est égale à la masse normale, $m^* = m$, (10) sera automatiquement vérifiée tant que k_m n'atteint pas la limite supérieure de la bande. Si $m^* \neq m$, le raccordement entre $E_n(\mathbf{k})$ et la parabole (10) aura lieu sur un intervalle de valeurs de k d'autant plus étendu que m^* sera voisine de m.

III.3. Comparaison avec la méthode de raccordement interbandes (J. des Cloizeaux et P. André [13]).

Cette méthode repose sur l'équation générale de Wannier :

$$[E_n(-i\nabla) + V_i]\, F(\mathbf{r}) = EF(\mathbf{r}). \quad (4)$$

Elle utilise des renseignements sur le comportement de $E_n(\mathbf{k})$ dans la bande interdite, fournis par prolongement analytique de ce qu'on sait expérimentalement sur la nature de cette fonction dans les bandes permises.

Dans les bandes permises le nombre d'onde k est réel ; on connaît expérimentalement (dans Ge, pas dans ZnS !) les masses effectives m_c^* dans la bande de conductibilité et m_v^* dans la bande de valence. On peut donc poser :

— au voisinage du bas de la bande de conductibilité E_{Ac} :

$$E = E_c(\mathbf{k}) = E_{Ac} + \frac{\hbar^2}{2m_c^*} k^2$$

— au voisinage du sommet de la bande de valence E_{Av} :

$$E = E_v(\mathbf{k}) = E_{Av} - \frac{\hbar^2}{2m_v^*} k^2.$$

Dans la bande interdite $k = i\beta$ est imaginaire et $E(\mathbf{k})$ se prolonge analytiquement suivant une fonction $g(\beta)$. Au voisinage de E_{Ac}, on a :

$$g(\beta) = E_{Ac} - \frac{\hbar^2}{2m_c^*} \beta^2$$

et au voisinage de E_{Av} :

$$g(\beta) = E_{Av} + \frac{\hbar^2}{2m_v^*} \beta^2.$$

exacte *grosso modo*. Dans ces conditions les fonctions d'onde du bas de la bande de conductibilité et du sommet de la bande de valence sont respectivement surtout localisées, au voisinage des ions zinc pour la première, des ions soufre pour la seconde : les transitions entre les deux sont peu probables et contribuent peu dans la Σ_n. (J. Friedel, Communication privée.)

La masse effective m^* pourrait être assez voisine de la masse normale dans la bande de conductibilité de ZnS, se rapprochant de celle du zinc métal.

Si la contribution à la Σ des bandes plus élevées que la bande de conductibilité $(E_n > E_{n0})$ l'emportait sur celle de la bande de valence et des bandes inférieures $(E_n < E_{n0})$, m^* pourrait même être supérieure à m.

Si la bande interdite n'est pas trop large, comme c'est le cas pour le germanium, on peut déterminer par interpolation $g(\beta)$ avec une précision très suffisante (courbe en forme d'œuf, voir figure 4). Comme

$$E(-i\nabla) \quad g(-\nabla)$$

l'équation de Wannier s'écrira :

$$[g(-\nabla) + V_i]\, F(\mathbf{r}) = EF(\mathbf{r}).$$

Si la bande interdite est large, comme c'est le cas pour ZnS, il est à craindre que la donnée de m_c^* et m_v^* ne suffise plus à déterminer $g(\beta)$; et en particulier il peut arriver que $g(\beta)$ soit voisin dans un certain intervalle de la courbe :

$$g(\beta) = E_{Ac} - \frac{\hbar^2}{2m} \beta^2 \quad (11)$$

auquel cas l'on retomberait sur l'équation (2).

Ainsi les deux méthodes sont complémentaires, mais il arrivera souvent qu'aucune des deux ne donnera mieux qu'un simple ordre de grandeur.

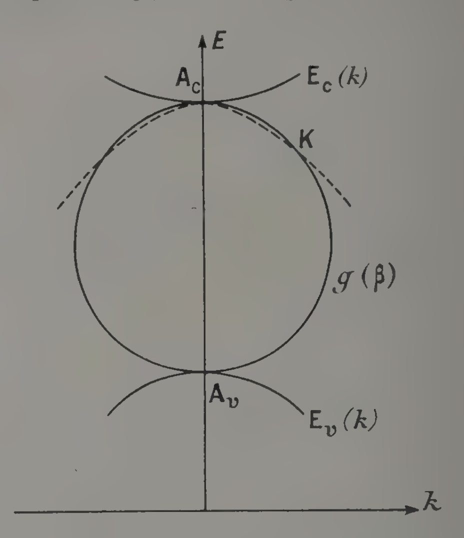


Fig. 4. — Raccordement interbandes [13].

En trait plein, la « courbe en forme d'œuf » $g(\beta)$, prolongement analytique du spectre des énergies $E_n(\mathbf{k})$ dans la bande interdite.

En tirets, la parabole des électrons libres issue du bas A de la bande de conductibilité.

Le cas de figure correspond à une masse effective m_c^* au bas de la bande de conductibilité supérieure à la masse normale : la courbe $g(\beta)$ et la parabole des électrons libres se coupent nécessairement en un point K Si k_m est voisin de l'abscisse de K la méthode marche (application de l'équation de Wannier avec la masse normale).

La « courbe en forme d'œuf » peut coïncider avec la parabole des électrons libres sur un plus grand intervalle de valeurs de k, et cela même si $m_c^* < m$, mais pour cela il faudrait accepter des formes plus compliquées pour $g(\beta)$.

III.4. Description du niveau localisé par une fonction de Bloch modulée [2, 3, 10]. — Pour un niveau peu profond, on utilise (5), introduisant ainsi une fonction lentement variable $F(\mathbf{r})$ modulée par la fonction de Bloch φ_0 décrivant le bas de la bande de conductibilité. Pour un niveau plus profond, il est préférable d'introduire la modulation produite par la fonction de Bloch

$$\varphi(\mathbf{k}_m, \mathbf{r}) = u(\mathbf{k}_m, \mathbf{r})\, e^{i\mathbf{k}_m \cdot \mathbf{r}}$$

correspondant au moment moyen k_m.

Ainsi la fonction d'onde du niveau d'impureté sera posée :

$$\psi(\mathbf{r}) = F(\mathbf{r})\, u(k_m, \mathbf{r}). \tag{12}$$

On a modulé $F(\mathbf{r})$ par l'onde *stationnaire* $u(k_m, \mathbf{r})$ et non par l'onde *progressive* exp $(i\mathbf{k}_m . \mathbf{r})$.

Pour simplifier, nous allons traiter le problème à une dimension seulement ; à 3 dimensions, on peut être amené à introduire toutes les ondes de Bloch dont le moment k_m, dans un cristal isotrope, aurait la même valeur mais des directions différentes : posons

$$\mathbf{k}_m = k_m\, \mathbf{t}$$

($\mathbf{t}$ vecteur unitaire), il faudrait écrire :

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{t}} F_{\mathbf{t}}(\mathbf{r})\, u_{\mathbf{t}}(\mathbf{k}_m, \mathbf{r}).$$

Chacune des $F_{\mathbf{t}}$ devrait alors satisfaire à l'équation (13) contenant le $u_{\mathbf{t}}$ correspondant.

Revenons à (12), substituons $\psi(\mathbf{r})$ dans (7) et utilisons l'équation satisfaite par $u(\mathbf{k}, \mathbf{r})$, déduite de (6), nous obtenons :

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta F - \frac{\hbar^2}{2m} 2 \frac{\nabla u}{u} . \frac{\nabla F}{F} F(\mathbf{r}) & \\ + \frac{\hbar^2}{2m} 2 i \mathbf{k}_m . \frac{\nabla u}{u} F(\mathbf{r}) & \\ + V_i F(\mathbf{r}) = \left[E - E_n(\mathbf{k}_m) + \frac{\hbar^2}{2m} k_m^2\right] F(\mathbf{r}). & \end{aligned} \tag{13}$$

Nous considérons le deuxième et le troisième terme du premier membre comme une perturbation que nous négligerons. Si les $u(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ sont très peu ondulées avec $\mathbf{r}$, $\nabla u = 0$, cette approximation est permise et le choix de $\mathbf{k}_m$ est indifférent ; si cela a lieu même pour la fonction d'onde du bas de la bande de conductibilité, nous pouvons aussi bien faire $k_m = 0$ et utiliser (5) au lieu de (12). Nous avons alors aussitôt l'équation de Wannier avec la masse normale :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta F + V_i F(\mathbf{r}) = EF(\mathbf{r}).$$

Cela correspond au cas où la masse effective est précisément égale à la masse normale [3].

Lorsque ceci n'a pas lieu, la perturbation est minime si k_m est choisi égal au moment moyen. Dans le cas :

$$V_i = \text{constante} \qquad F(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}_m \cdot \mathbf{r}}$$

ces deux termes se détruisent et (13) se ramène à :

$$V_i = E - E_n(\mathbf{k}_m).$$

On a retrouvé (9). Dans le cas d'un potentiel quelconque ces deux termes ne se détruisent pas, mais la perturbation du premier ordre qu'ils introduisent sur l'énergie est :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} 2 \int F^* \frac{\nabla u}{u} . \nabla F\, \mathrm{d}r + \frac{\hbar^2}{2m} 2 i k_m \int F^* \frac{\nabla u}{u} F\, \mathrm{d}r.$$

Sortons le terme $\nabla u/u$ qui a la même valeur dans chaque cellule, cette perturbation est nulle si :

$$\int F^* \nabla F\, \mathrm{d}r = i k_m \int F^* F\, \mathrm{d}r$$

ce qui traduit bien que k_m est le moment moyen (à 3 dimensions, la démonstration est plus compliquée).

Avec ce choix de k_m et si de plus $u(k_m, \mathbf{r})$ est faiblement ondulée, l'équation :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta F + V_i F(\mathbf{r}) = \left[E - E_n(\mathbf{k}_m) + \frac{\hbar^2}{2m} k_m^2\right] F(\mathbf{r}) \tag{14}$$

sera vraisemblablement une bonne approximation. Elle se réduira à l'équation de Wannier avec la masse normale :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta F(\mathbf{r}) + V_i F(\mathbf{r}) = \varepsilon F(\mathbf{r}) \tag{2}$$

s'il est permis de poser :

$$\varepsilon_n(\mathbf{k}_m) = \frac{\hbar^2}{2m} k_m^2$$

c'est-à-dire si la courbe $\varepsilon(\mathbf{k})$ se confond *au niveau de* $k = k_m$ avec la parabole des électrons libres ayant pour origine le bas de la bande de conductibilité ($k = 0$, $\varepsilon = 0$).

En conclusion, nous avons signalé au § I l'accord avec l'expérience de l'équation (2) (équation du type Wannier, mais renfermant la masse électronique normale et non la masse effective au bas de la bande de conductibilité) pour le calcul des niveaux localisés :

a) suffisamment profonds au-dessous de cette bande, mais dont la profondeur (quelques dixièmes d'électronvolt) reste néanmoins encore faible devant la largeur de la bande interdite ;

b) pas trop fortement localisés.

Si cet accord n'est pas le résultat d'une coïncidence fortuite, il nous faudrait admettre :

a) qu'à une hauteur de quelques dixièmes d'électronvolt dans la bande de conductibilité le comportement des électrons est voisin de celui des électrons libres, ceci étant supposé avoir lieu *même*

si la masse effective au bas de la bande diffère appréciablement de la masse d'un électron libre ;

b) que la hauteur de l'électron dans la bande serait assimilable à l'énergie cinétique de celui-ci.

Ces hypothèses ont été faites au début dans les modèles « naïfs » de cristaux. L'étude de modèles plus récents nous montre que ces hypothèses ne sont pas réalisées d'une manière générale, mais le sont dans certains cas particuliers. Mais ces modèles plus récents sont eux-mêmes trop simples et on suggère que le point de vue « naïf » aurait en réalité une validité assez générale, surtout dans le cas où la bande de conductibilité est large et séparée elle-même de la bande de valence par une large bande interdite. En effet, plus la masse effective au bas de la bande de conductibilité sera voisine de la masse électronique normale, plus l'intervalle d'énergies où cette approximation est valable sera grand.

Appendice :

Quelques propriétés du réseau de Kronig et Penney. — 1. Considérons le réseau à une dimension de Kronig et Penney [14] : pointes de potentiel en δ pour $x = 0, \pm a, \pm 2a$, etc... On posera eV potentiel dans le réseau non perturbé :

$$eV = -\frac{h^2}{ma} c \sum_{j=-\infty}^{+\infty} \delta(x - ja)$$

c étant le paramètre ainsi désigné dans Seitz [14].

On obtient une fonction de Bloch de nombre d'onde k :

$$\varphi(k, x) = u(k, x)\, e^{ikx}$$
$$u(k, x + a) = u(k, x)$$

correspondant à l'énergie E pour :

$$\cos \alpha a + \frac{c}{\alpha a} \sin \alpha a = \cos ka \qquad (15)$$

$$\alpha = \sqrt{2mE}/\hbar.$$

Les limites de bandes sont données par $ka = n\pi$, d'où $\alpha = \alpha_n$:

$$\cos \alpha_n a + \frac{c}{\alpha_n a} \sin \alpha_n a = (-1)^n.$$

Par développement limité de (15), on obtient aisément la masse effective au bas de la $n^{\text{ième}}$ bande, définie par

$$m^* = \hbar^2 \left(\frac{d^2 E}{dk^2}\right)^{-1}$$

$$\frac{m^*}{m} = (-1)^n \left[\frac{\sin \alpha_n a}{\alpha_n a} + \frac{c}{(\alpha_n a)^2} \left(\frac{\sin \alpha_n a}{\alpha_n a} - \cos \alpha_n a\right)\right]. \qquad (16)$$

On voit que m^* au bas d'une bande tend vers zéro quand cette bande est élevée.

La masse effective dans la partie centrale d'une bande élevée tend par contre vers la masse de l'électron libre [4]. Pour αa grand, on peut en effet négliger dans (15) le terme $c \sin \alpha a / \alpha a$ devant $\cos \alpha a$ (sauf quand ce dernier est très petit c'est-à-dire au voisinage de la limite de bande), ce qui revient à faire $k \simeq \alpha$.

2. Considérons le niveau « d'impureté » obtenu en abaissant de W le potentiel d'une cellule ($V_i = -W$). Ce cas a été traité rigoureusement par Seitz [14]. En recherchant la solution qui s'amortit de $\exp(-\mu a)$ dans les cellules successives, on obtient la condition de raccordement :

$$-\frac{\gamma}{\alpha} \operatorname{tg} \frac{\gamma a}{2} \sin \alpha a \pm \cos \alpha a = \pm e^{-\mu a}$$

ou

$$\frac{\gamma}{\alpha} \cot \frac{\gamma a}{2} \sin \alpha a \pm \cos \alpha a = \pm e^{-\mu a}$$

à joindre à (15), ce qui s'écrit alors :

$$\cos \alpha a + \frac{c}{\alpha a} \sin \alpha a = \pm \cosh \mu a$$

$$\alpha = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \qquad \gamma = \frac{\sqrt{2m(E+W)}}{\hbar}.$$

3. Comparons la solution rigoureuse ainsi obtenue à celle donnée par l'équation de Wannier. On sait qu'un trou de potentiel de profondeur W

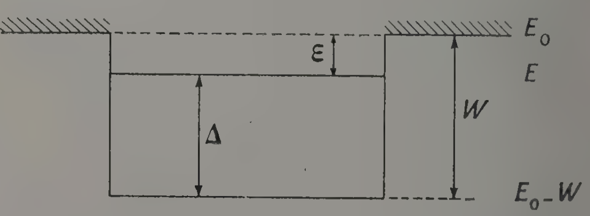


Fig. 5. — Niveaux d'énergie d'un trou de potentiel.
Notations : W profondeur du trou dont le sommet E_0 est assimilé au bas de la bande de conductibilité, E niveau localisé.

et de largeur a (*fig.* 5) possède une série de niveaux donnés par

$$\operatorname{tg} \frac{\pi a}{h} \sqrt{2m\Delta} = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\Delta}} \quad \text{ou bien} \quad -\sqrt{\frac{\Delta}{\varepsilon}}. \qquad (17)$$

A) Lorsque le trou est très peu profond, (17) devient :

$$\varepsilon = \frac{2\pi^2 a^2}{h^2} m W^2.$$

[4] La fonction de Bloch du bas de la bande $k = 0$ est φ_0 : : $\cos \alpha \left(x - \frac{a}{2}\right)$ tandis qu'on vérifie que les fonctions de Bloch de la partie centrale des bandes élevées sont faiblement ondulées ($u \simeq$ const.).

Un calcul un peu long, mais élémentaire, montre que la solution rigoureuse du § 2 devient bien alors :

$$\varepsilon = \frac{2\,\pi^2\,a^2}{h^2}\,m^*\,W^2$$

FIG. 6. — Réseau de Kronig et Penney dont une cellule est profondément altérée. Le niveau E est très localisé et son énergie s'identifie à celle d'un électron de masse ordinaire dans un puits de potentiel très profond.

ε étant la profondeur du niveau localisé E au-dessous du bas de la bande de conductibilité E_0, et m^* la masse effective donnée par (16).

B) Considérons le cas où W est très grand. L'énergie du niveau localisé devient alors négative $-|E|$ (*fig.* 6).

On posera $\beta = \sqrt{2m|E|}/\hbar$, et les formules du § 2 deviennent :

$$-\frac{\gamma}{\beta}\,\mathrm{tg}\,\frac{\gamma\,a}{2}\sinh\beta\,a \pm \cosh\beta\,a = e^{-\mu a}$$

$$\cosh\beta\,a + \frac{c}{\beta\,a}\sinh\beta\,a = \pm\cosh\mu\,a.$$

Si $|E|$ elle-même est très grande, l'amortissement de la fonction d'onde du niveau localisé hors de la cellule altérée est très rapide ($\exp(-\mu\,a) \sim 0$), il vient sensiblement :

$$\mathrm{tg}\,\frac{\gamma\,a}{2}\left(\text{ou}\cot\frac{\gamma\,a}{2}\right) \sim \infty$$

$$\Delta \sim \frac{n^2\,h^2}{8ma^2}$$

ce qui est bien l'expression des niveaux du trou de potentiel de profondeur infinie, avec la masse ordinaire m et non m^*.

On retrouve ainsi, qualitativement, certaines des propriétés générales admises ci-dessus.

Manuscrit reçu le 12 mai 1958.

BIBLIOGRAPHIE

[1] WANNIER (C. H.), *Phys. Rev.*, 1937, **52**, 191. PEKAR (S.), *J. Physique U. S. S. R.*, 1946, **10**, 431. SLATER (J. C.), *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 1592 ; 1954, **96**, 1208 ; Encyclopedia of Physics, Flügge éd., Berlin, Springer, 1956, **19**. ADAMS (E. N.), *Phys. Rev.*, 1952, **85**, 41.
[2] LUTTINGER (J. M.) et KOHN (W.), *Phys. Rev.*, 1955, **97**, 869.
[3] FRIEDEL (J.), *Physica*, 1954, **20**, 998 ; *J. Physique Rad.*, 1954, **15**, 433.
[4] CURIE (D.), *J. Physique Rad.*, 1957, **18**, 214.
[5] CURIE (D.), Leçons de Luminescence cristalline, 1957-1958, chapitre II, § 6.
[6] GARLICK (G. F. J.), Luminescent Materials, Oxford, 1949, p. 91.
[7] FREYMANN (R.), *Cahiers de Physique*, 1956, **67**, 33.
[8] KOHN (W.), Solid State Physics, Seitz et Turnbull éd., Academic Press, New York, 1957, p. 257.
[9] KITTEL (C.) et MITCHELL (A. H.), *Phys. Rev.*, 1954, **96**, 1488.
[10] FRIEDEL (J.), *Canad. J. Phys.*, 1956, **34**, 1190.
[11] CURIE (D.), Leçons de Luminescence cristalline, 1957-1958, chapitre II, § 2.
[12] SEITZ (F.), Théorie moderne des solides, traduit par C. Dugas, Paris, Masson, 1949, p. 302.
[13] DES CLOIZEAUX (J.) et ANDRÉ (P.), *J. Physique Rad.*, 1957, **18**, 441.
[14] KRONIG (L.) et PENNEY (W. G.), *Proc. Roy. Soc.*, 1931, A **130**, 499. SAXON (D. S.) et HUTNER (R. A.), *Philips Res. Rep.*, 1949, **4**, 81. SEITZ (F.), *loc. cit.*, p. 312 et 360. KITTEL (C.), Solid State Physics, Wiley, 1956, p. 280. ADAWI (I.), *Phys. Rev.*, 1957, **105**, 789.

LES MODÈLES DE FORCES INTERATOMIQUES DANS LES SOLIDES

Par Y. LE CORRE,
Laboratoire de Physique Théorique, Collège de France, Paris.

Résumé. — Les différents modèles de forces interatomiques dans les solides sont discutés. On donne l'expression générale des constantes de forces $C^{gh}_{\alpha\beta}$ compatibles avec les théories de Born et de Laval. Les coefficients $C^{gh}_{\alpha\beta}$ ne sont pas symétriques en α et β. L'écart aux relations de Cauchy n'est pas dû aux forces non centrales mais au fait que la périodicité cristalline est perturbée près de la surface.

Abstract. — The different types of interatomic forces in solids are reviewed and discussed. The general form of the force constants $C^{gh}_{\alpha\beta}$, according to Born's and Laval's theories, is given. The coefficients $C^{gh}_{\alpha\beta}$ are not α, β symmetric. The deviations from Cauchy's relations are caused not by the non-central forces, but by the fact that the crystalline periodicity is disturbed near the surface.

Nous passerons en revue les différents modèles de forces interatomiques et examinerons les conclusions qu'apportent chacun de ces modèles à la théorie de l'élasticité (relations de Cauchy, théorie de Laval).

I. Forces dérivant d'une énergie radiale.

— Nous dirons que l'énergie du solide est radiale si elle ne dépend que des distances relatives moyennes des ions entre eux :

$$w = w(r_{gh}) \qquad r_{gh} = \text{distance de l'ion } g \text{ à l'ion } h.$$

Un cristal dont le champ de forces dérive d'une énergie radiale satisfait à la théorie classique de l'élasticité.

1. Cas général. — a) *Les variables indépendantes.* — Considérons un système de N atomes ou ions, soit g un ion particulier, ses coordonnées seront notées :

$$x^g_\alpha \ (\alpha, \beta, \gamma = 1, 2, 3)$$

la distance relative de deux atomes gh est notée $r_{gh} = r_{hg}$.

Autour d'une position d'équilibre, la configuration du système est déterminée par $3N$-6 variables indépendantes r_{ge} définies comme suit :

On utilisera les coordonnées tripolaires en prenant pour pôles 3 atomes e ou $f = 1, 2, 3$, la position d'un atome g légèrement déplacé par rapport à la position d'équilibre est déterminée par : r_{g1}, r_{g2}, r_{g3}.

On constate que les $3N$-6 variables indépendantes sont tous les r_{ge} ou r_{hf} :

$$g \text{ ou } h = 1, 2, \ldots N \,;\; e \text{ ou } f = 1, 2, 3 \,;\; g > e,\ h > f.$$

b) *Expression des constantes de forces atomiques.* La différentielle première de l'énergie est nulle à l'équilibre :

$$\sum \frac{\partial w}{\partial(r^2_{ge})} (x^g_\alpha - x^e_\alpha)(\delta x^g_\alpha - \delta x^e_\alpha) = 0 \qquad (1)$$

donc :

$$\frac{\partial w}{\partial r_{ge}} = \frac{\partial w}{\partial(r^2_{ge})} = 0. \qquad (2)$$

Il en résulte que la différentielle seconde s'écrit :

$$\delta^2 w = 2 \sum_{g>e,\alpha} \sum_{h>f,\beta} \frac{\delta^2 w}{\partial(r^2_{ge})\, \partial(r^2_{hf})} (x^g_\alpha - x^e_\alpha)(x^h_\beta - x^f_\beta)(\delta x^g_\alpha - \delta x^e_\alpha)(\delta x^h_\beta - \delta x^f_\beta). \qquad (3)$$

Posons :

$g, k, h, l = 1, 2, \ldots, N.$

$$\Gamma_{gk,hl} = \begin{cases} 4 \dfrac{\partial^2 w}{\partial(r^2_{gk})\, \partial(r^2_{hl})} & \text{si} \quad g > k, \quad h > l, \quad k, l = 1, 2, 3 \\ 0 & \text{si} \quad k > 3 \text{ ou } l > 3 \text{ ou } g \leqslant k \text{ ou } h \leqslant l. \end{cases} \qquad (4)$$

On note que :

$$\Gamma_{gk,hl} = \Gamma_{hl,gk} \qquad (5)$$

et d'après (1)

$$\delta^2 w = \frac{1}{2} \sum_{gk\alpha} \sum_{hl\beta} (\Gamma_{gk,hl} + \Gamma_{gk,lh} + \Gamma_{kg,hl} + \Gamma_{kg,lh})(x^g_\alpha - x^k_\alpha)(x^h_\beta - x^l_\beta)\, \delta x^g_\alpha\, \delta x^h_\beta \qquad (6)$$

ou encore :

$$\delta^2 w = -\frac{1}{2} \sum_{g\alpha,h\beta} C^{gh}_{\alpha\beta}\, \delta x^\alpha_g\, \delta x^h_\beta \qquad (7)$$

avec :

$$C^{gh}_{\alpha\beta} = - \sum_{kl} (\Gamma_{gk,hl} + \Gamma_{gk,lh} + \Gamma_{kg,hl} + \Gamma_{kg,lh})(x^g_\alpha - x^k_\alpha)(x^h_\beta - x^l_\beta). \qquad (8)$$

On note que, d'après l'expression (8) de $C^{gh}_{\alpha\beta}$ et d'après (5)

$$C^{gh}_{\alpha\beta} = C^{hg}_{\beta\alpha} \qquad (9)$$

$$\sum_h C^{gh}_{\alpha\beta} = 0 \qquad (10)$$

$$\sum_h C^{gh}_{\alpha\beta}\, x^h_\gamma = \sum_h C^{gh}_{\alpha\gamma}\, x^h_\beta. \qquad (11)$$

Les relations 11 ont été établies par Born en considérant une rotation rigide du solide.

En général, $C^{gh}_{\alpha\beta}$ n'est pas symétrique en α et β

$$C^{gh}_{\alpha\beta} \neq C^{gh}_{\beta\alpha}. \qquad (12)$$

c) *Expression des forces de rappel.* — Soit F^g_α la composante de la force exercée sur l'atome g, on doit avoir :

$$\mathrm{d}\,\delta^2 w = -\sum_{g\alpha} F^g_\alpha\, \mathrm{d}\,\delta x^g_\alpha$$

c'est-à-dire :

$$F^g_\alpha = -\frac{\partial \delta^2 w}{\partial \delta x^g_\alpha} = \sum_{h\beta} C^{gh}_{\alpha\beta}\, \delta x^h_\beta. \qquad (13)$$

La constante $C^{gh}_{\alpha\beta}$ a une signification simple : elle donne la valeur de la force à laquelle est soumis l'atome g dans la direction α si on déplace l'atome h dans la direction β.

d) *Forces compatibles avec le déplacement d'un atome.* — Déplaçons l'atome g seul, s'il est soumis à la force

$$f^g_\alpha = C^{gg}_{\alpha\beta}\, \delta x^g_\beta$$

cependant que les autres atomes h ($h \neq g$) sont soumis à la force

$$f^h_\alpha = C^{hg}_{\alpha\beta}\, \delta x^g_\beta.$$

On constate, d'après (10) que :

$$f^g_\alpha + \sum_{h\neq g} f^h_\alpha = 0 \qquad (14)$$

et, d'après (11)

$$f^g_\alpha\, x^g_\gamma - f^g_\gamma\, x^g_\alpha + \sum_{h\neq g} (f^h_\alpha\, x^h_\gamma - f^h_\gamma\, x^h_\alpha) = 0$$

c'est-à-dire :

$$\text{Moment } f^g + \sum_{h\neq g} \text{Moment } f^h = 0. \qquad (15)$$

Les égalités (14) et (15) signifient que les forces compatibles avec le déplacement d'un seul atome ont une résultante nulle et un moment résultant nul. D'après le principe d'action et réaction ces forces sont égales et directement opposées à celles qu'il faut appliquer aux différents atomes pour déplacer l'atome g seul.

Ainsi les forces qu'il faut appliquer pour déplacer un atome ont une résultante nulle et un moment résultant nul.

e) *Constantes élastiques des cristaux déformés dans une affinité.* — Dans un cristal, nous représenterons un ion par deux indices mj affectés, le premier à la maille où il est situé, le deuxième à sa position dans la maille. m est l'affixe du centre de la maille, c'est une combinaison linéaire des translations élémentaires. $m + j$ est l'affixe de l'ion mj lui-même.

La différentielle seconde de l'énergie s'écrira :

$$\delta^2 w = -\frac{1}{2} \sum_{\substack{mj\alpha\\ pk\beta}} C^{mp}_{jk\,\alpha\beta}\, \delta x^m_{j\,\alpha}\, \delta x^p_{k\,\beta}. \qquad (16)$$

Une déformation par affinité est définie par les composantes du tenseur des déformations $t_{\alpha\beta}$

$$\delta x^m_{j\,\alpha} = \sum_\beta (m_\beta + j_\beta)\, t_{\alpha\beta}. \qquad (17)$$

L'énergie de déformation est :

$$\delta^2 w = -\frac{1}{2} \sum_{\substack{mj\alpha\gamma\\ pk\beta\delta}} C^{mp}_{jk\,\alpha\beta}\, (m_\gamma + j_\gamma)\,(p_\delta + k_\delta)\, t_{\alpha\gamma}\, t_{\beta\delta}.$$

Il vient pour un cristal de volume V :

$$\delta^2 w = \frac{V}{2} \sum_{\alpha\gamma,\beta\delta} \mathfrak{M}^{\mathrm{I}}_{\alpha\gamma,\beta\delta}\, t_{\alpha\gamma}\, t_{\beta\delta}$$

avec

$$\mathfrak{M}^{\mathrm{I}}_{\alpha\gamma,\beta\delta} = -\frac{1}{V} \sum_{\substack{mj\\ pk}} C^{mp}_{jk\,\alpha\beta}\, m_\gamma\, p_\delta \qquad (18)$$

d'après la relation (11), les coefficients d'élasticité sont symétriques en α et γ, en β et δ, en $\alpha\gamma$ et $\beta\delta$.

Il n'existe que 21 coefficients $\mathfrak{M}^{\mathrm{I}}_{\alpha\gamma,\beta\delta}$ indépendants. On pouvait d'ailleurs tirer directement de (3) :

$$\mathfrak{M}^{\mathrm{I}}_{\alpha\gamma,\beta\delta} = \frac{4}{V} \sum_{g>e,\alpha} \sum_{h>f,\beta} \frac{\partial^2 w}{\partial(r^2_{ge})\,\partial(r^2_{hf})}$$

$$(x^g_\alpha - x^e_\alpha)\,(x^g_\gamma - x^e_\gamma)\,(x^h_\beta - x^f_\beta)\,(x^h_\delta - x^f_\delta).$$

f) *Constantes élastiques, cas général.* — En général, les sous-réseaux subissent des translations relatives :

$$\delta x^m_{j\,\alpha} = \xi^j_\alpha + \sum_\beta m_\beta\, t_{\alpha\beta}.$$

D'après (10) la densité d'énergie peut se mettre sous la forme :

$$\delta^2 w = -\frac{1}{2} \sum_{\substack{mj\alpha\\ pk\beta}} C^{mp}_{jk\,\alpha\beta} \Big[\Big(\xi^j_\alpha - \xi^1_\alpha + \sum_\gamma m_\gamma t_{\alpha\gamma}\Big)\,\Big(\xi^k_\beta - \xi_\beta + \sum_\delta p_\delta\, t_{\beta\delta}\Big) \Big].$$

Si la maille contient g atomes, il existe g-1 déplacements vectoriels relatifs indépendants $\xi^j - \xi^1$. Ces déplacements sont obtenus en rendant l'énergie de déformation minimale :

$$\sum_{\substack{m\\ pk\beta}} C^{mp}_{jk\,\alpha\beta}\, \Big(\xi^k_\beta - \xi^1_\beta + \sum_\delta p_\delta\, t_{\beta\delta}\Big) = 0. \qquad (19)$$

Appelons S la matrice à $3g$-3 lignes et colonnes, inverse de la matrice dont les éléments sont :

$$-\sum_{mp} C^{mp}_{\substack{j k \\ \alpha \beta}} \qquad j \neq 1, \quad k \neq 1$$

c'est-à-dire que :

$$-\sum_{j\alpha, k\beta} \sum_{mp} S^{kj}_{\alpha\beta} C^{mp}_{\substack{j k \\ \alpha \beta}} = I. \tag{20}$$

On a :

$$S^{jk}_{\alpha\beta} = S^{kj}_{\beta\alpha}. \tag{21}$$

Il vient :

$$\xi^h_\gamma - \xi^1_\gamma = \sum_{\substack{mj\alpha \\ pk\beta \\ \delta}} S^{hj}_{\gamma\alpha} C^{mp}_{\substack{j k \\ \alpha \beta}} p_\delta t_{\beta\delta} \tag{22}$$

et, portant dans l'expression de l'énergie :

$$\delta^2 w = \Big[\frac{V}{2} \sum_{\alpha\gamma, \beta\delta} \mathfrak{M}^{1}_{\alpha\gamma,\beta\delta} - \frac{1}{2} \sum_{mj, pk} \sum_{ni\varepsilon, qe\eta} m_\gamma C^{mp}_{\substack{j i \\ \alpha \varepsilon}} S^{ie}_{\varepsilon\eta} C^{qp}_{\substack{e k \\ \eta\beta}} p_\delta \Big] t_{\alpha\gamma} t_{\beta\delta}$$

Les coefficients d'élasticité sont donc :

$$\mathfrak{N}_{\alpha\gamma,\beta\delta} = \mathfrak{M}^{\mathrm{I}}_{\alpha\gamma,\beta\delta} + \mathfrak{M}^{\mathrm{II}}_{\alpha\gamma,\beta\delta} \tag{23}$$

avec :

$$\mathfrak{M}^{\mathrm{II}}_{\alpha\gamma,\beta\delta} = -\frac{1}{V} \sum_{mj, pk} \sum_{ni\varepsilon, qe\eta} m_\gamma C^{mn}_{\substack{j i \\ \alpha \varepsilon}} S^{ie}_{\varepsilon\eta} C^{qp}_{\substack{e k \\ \eta\beta}} p_\delta$$

ou encore :

$$\mathfrak{M}^{\mathrm{II}}_{\alpha\gamma,\beta\delta} = \frac{1}{V} \sum_{mj, pk} \sum_{ni\varepsilon, qe\eta} (m_\gamma - n_\gamma) C^{mn}_{\substack{j i \\ \alpha \varepsilon}} S^{ie}_{\varepsilon\eta} C^{qp}_{\substack{e k \\ \eta\beta}} (q_\delta - p_\delta) \tag{24}$$

Les relations (11) imposent à nouveau aux coefficients $\mathfrak{M}^{\mathrm{II}}_{\alpha\gamma,\beta\delta}$ la symétrie en α et γ, en β et δ, en $\alpha\gamma$ et $\beta\delta$. C'est également la symétrie des coefficients d'élasticité $\mathfrak{N}_{\alpha\gamma,\beta\delta}$. Les tensions sont exprimées en fonction des déformations par leurs composantes :

$$T_{\alpha\gamma} = \sum_{\beta\delta} \mathfrak{N}_{\alpha\gamma,\beta\delta} t_{\beta\delta}.$$

Le tenseur des efforts est donc symétrique en α et γ.

Les 21 coefficients $\mathfrak{N}_{\alpha\gamma,\beta\delta}$ sont les coefficients de Voigt.

2. Les approximations. — a) *Forces dérivant d'énergies biatomiques.* — Certains auteurs admettent implicitement que l'énergie peut se mettre sous la forme

$$\delta^2 w = \frac{1}{4} \sum_{gh\alpha\beta} C_2{}^{gh}_{\alpha\beta}(\delta x^g_\alpha - \delta x^h_\alpha)(\delta x^g_\beta - \delta x^h_\beta). \tag{25}$$

Comparons à l'expression générale :

$$\delta^2 w = -\frac{1}{2} \sum_{g\alpha, h\beta} C^{gh}_{\alpha\beta} \delta x^g_\alpha \delta x^h_\beta.$$

On voit qu'il est nécessaire que les termes en $\delta x^g_\alpha \delta x^h_\beta$ et $\delta x^g_\beta \delta x^h_\alpha$ soient égaux :

$$C^{gh}_{\alpha\beta} = C^{gh}_{\beta\alpha} \tag{26}$$

la condition est suffisante car, compte tenu des relations générales (9) et (10)

$$C^{gh}_{\alpha\beta} = C^{hg}_{\beta\alpha} \tag{9}$$

$$\sum_h C^{gh}_{\alpha\beta} = 0. \tag{10}$$

On peut écrire successivement :

$$\begin{aligned}\delta^2 w &= \frac{1}{2} \sum_{g\alpha} \delta x^g_\alpha \sum_{h\beta} C^{gh}_{\alpha\beta}(\delta x^g_\beta - \delta x^h_\beta) \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{h\alpha} \delta x^h_\alpha \sum_{g\beta} C^{hg}_{\alpha\beta}(\delta x^g_\beta - \delta x^h_\beta) \\ &= \frac{1}{4} \sum_{gh\alpha\beta} C^{gh}_{\alpha\beta}(\delta x^g_\alpha - \delta x^h_\alpha)(\delta x^g_\beta - \delta x^h_\beta).\end{aligned}$$

L'énergie de déformation s'exprime donc comme la somme d'énergies relatives biatomiques

$$\delta^2 w = \frac{1}{2} \sum_{gh} \delta^2 w^{gh}$$

avec :

$$\delta^2 w^{gh} = \delta^2 w^{hg} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} C_2{}^{gh}_{\alpha\beta}(\delta x^g_\alpha - \delta x^h_\alpha)(\delta x^g_\beta - \delta x^h_\beta)$$

et

$$C_2{}^{gh}_{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 w^{gh}}{\partial(x^g_\alpha - x^h_\alpha)(x^g_\beta - x^h_\alpha)}. \tag{27}$$

On peut alors donner un sens physique à la force relative $f^{g,h}$, qui n'est fonction que du déplacement relatif des atomes g et h par rapport au cristal non déformé :

$$f^{g,h}_\alpha = -\frac{\partial w^{gh}}{\partial(x^g_\alpha - x^h_\alpha)} = -\sum_\beta C_2{}^{gh}_{\alpha\beta}(\delta x^g_\beta - \delta x^h_\beta).$$

On note que $f^{g,h}_\alpha + f^{h,g}_\alpha = 0$.

La force globale à laquelle est soumis l'atome g est : $F^g_\alpha = \sum_h f^{g,h}_\alpha$. Notons qu'il est toujours possible d'effectuer cette décomposition de la force globale F^g_α :

$$F^g_\alpha = \sum_h f^{g,h}_\alpha, \qquad f^{g,h}_\alpha = -\sum_\beta C^{gh}_{\alpha\beta}(\delta x^g_\beta - \delta x^h_\beta).$$

Mais ce n'est pas la seule décomposition possible, $f^{g,h}_\alpha$ apparaît comme un artifice de calcul comme le champ élémentaire de Laplace en électromagnétisme ; la force relative $f^{g,h}_\alpha$ n'a un sens physique que si elle dérive d'une énergie, c'est-à-dire si $C^{gh}_{\alpha\beta}$ est symétrique en α et β.

En élasticité cristalline, $\mathfrak{M}^{\mathrm{I}}_{\alpha\gamma,\beta\delta}$ peut se mettre sous la forme simple :

$$\begin{aligned}\mathfrak{M}^{\mathrm{I}}_{\alpha\gamma,\beta\delta} &= \\ &= \frac{1}{2V} \sum_{mj,pk} C_2{}^{mp}_{\substack{j k \\ \alpha \beta}} (m_\gamma - p_\gamma + j_\gamma - k_\gamma)(m_\delta - p_\delta + j_\delta - k_\delta) \\ &= \frac{1}{2V} \sum_{mj,pk} C_2{}^{mp}_{\substack{j k \\ \alpha \beta}} (m_\gamma - p_\gamma)(m_\delta - p_\delta).\end{aligned} \tag{28}$$

Inversement, on ne peut généralement mettre $\mathfrak{M}^{\mathrm{I}}_{\alpha\gamma,\beta\delta}$ sous cette forme que si $C^{\;mp}_{\substack{j\,k\\ \alpha\,\beta}}$ est symétrique en α et β. Les coefficients $\mathfrak{M}^{\mathrm{I}}_{\alpha\gamma,\beta\delta}$ deviennent donc symétriques par rapport à leur quatre indices. C'est-à-dire que si chaque atome est en un centre de symétrie, les relations de Cauchy sont satisfaites.

b) *Cas d'un cristal où le champ de forces a un rayon d'action sensible.* — Nous dirons que le champ de forces a un rayon d'ation sensible si $C^{\;mp}_{\substack{j\,k\\ \alpha\,\beta}}$ décroît vite avec la distance des ions mj et pk, et ne dépend que des voisins situés également à courte distance de mj et pk.

On pourra écrire que $C^{\;mp}_{\substack{j\,k\\ \alpha\,\beta}}$ est invariant dans une translation propre du cristal et ne dépend que de la différence $m - p$:

$$C^{\;mp}_{\substack{j\,k\\ \alpha\,\beta}} = C^{\;m-p}_{\substack{j\;\;k\\ \alpha\;\;\beta}}. \tag{29}$$

De plus ce coefficient est soumis aux éléments de symétrie qui conservent ou permutent les atomes mj et pk.

Il en est toujours ainsi sauf quand le champ coulombien introduit certaines séries semi-convergentes. Ainsi, dans un réseau de points chargés distribués comme dans un cristal de ClNa, la somme

$$\sum_{m-p} C^{\;m-p}_{\substack{j\;\;k\\ \alpha\;\;\alpha}}, \qquad j \neq k$$

prend des valeurs différentes selon que l'on somme une sphère ou sur une plaque normale à Ox_3

$$\sum_{\substack{m-p\\ \text{sphère}}} C^{\;m-p}_{\substack{j\;\;k\\ \alpha\;\;\alpha}} = 0$$

$$\sum_{\substack{m-p\\ \text{plaque}}} C^{\;m-p}_{\substack{j\;\;k\\ 3\;\;3}} = -\frac{1}{v}\frac{8\pi}{3} z_j z_k$$

$$\sum_{\substack{m-p\\ \text{plaque}}} C^{\;m-p}_{\substack{j\;\;k\\ 1\;\;1}} = \sum_{\substack{m-p\\ \text{plaque}}} C^{\;m-p}_{\substack{j\;\;k\\ 2\;\;2}} = \frac{1}{v}\frac{4\pi}{3} z_j z_k$$

v est le volume du motif (maille rhomboédrique), z_j et z_k sont les charges des points j et k. Ce résultat est en accord avec les diverses expressions du champ dépolarisant. Cependant dans les réseaux de points chargés, c'est la seule difficulté que l'on rencontre. Les conséquence de cette semi-convergence se limitent à l'expression de la fréquence optique de vibration du réseau. Les séries contenues dans l'expression des constantes élastiques sont absolument convergentes. Il n'en est pas de même dans les métaux : le déplacement d'un ion métallique m perturbe l'ion q qui réagit à son tour sur l'ion p. Cet effet n'est important que pour les ions situés près de la surface.

L'expression du coefficient

$$C^{mp}_{\alpha\beta}$$

dépend en grande part des ions q éloignées, son expression ne dépend pas que de la distance relative m-p. Le coefficient $C^{mp}_{\alpha\beta}$ est différent pour deux couples d'ions situés à la même distance relative mais en des positions différentes par rapport à la surface.

Si le champ de force a un rayon d'action sensible, de sorte que les écarts à la périodicité cristalline près de la surface soient sans importance, l'expression de $\mathfrak{M}^{\mathrm{I}}_{\alpha\gamma,\beta\delta}$ se simplifie :

$$\begin{aligned}
\mathfrak{M}^{\mathrm{I}}_{\alpha\gamma,\beta\delta} &= -\frac{1}{V}\sum_{mj,pk} C^{\;m-p}_{\substack{j\;\;k\\ \alpha\;\;\beta}}\, m_\gamma\, p_\delta \qquad (30)\\
&= -\frac{1}{V}\sum_{mj,pk} C^{\;m-p}_{\substack{j\;\;k\\ \alpha\;\;\beta}} (m_\gamma - p_\gamma)\, p_\delta\\
&= -\frac{1}{V}\sum_{m-p,j} (m_\gamma - p_\gamma) \sum_{p,k} C^{\;m-p}_{\substack{j\;\;k\\ \alpha\;\;\beta}}\, p_\delta\\
&= \frac{1}{2v}\sum_{m-p}\sum_{jk} C^{\;m-p}_{\substack{j\;\;k\\ \alpha\;\;\beta}} (m_\gamma - p_\gamma)(m_\delta - p_\delta)\\
&= \frac{1}{4v}\sum_{m-p}\sum_{jk} \left(C^{\;m-p}_{\substack{j\;\;k\\ \alpha\;\;\beta}} + C^{\;m-p}_{\substack{j\;\;k\\ \beta\;\;\alpha}} \right) (m_\gamma - p_\gamma)(m_\delta - p_\delta)
\end{aligned}$$

V est le volume total du cristal, v le volume du motif.

On constate que $\mathfrak{M}^{\mathrm{I}}_{\alpha\gamma,\beta\delta}$ devient symétrique par rapport à ses quatre indices et vérifie les relations de Cauchy. Seule la partie symétrique des constantes de rappel intervient dans son expression.

c) *Cas d'un cristal à un atome par motif où le champ de forces a un rayon d'action sensible.* — Considérons un cristal contenant un seul atome par motif. Le point milieu de deux atomes g et h est centre de symétrie de tout le cristal si on ne tient pas compte de ses limites (cas où les forces entre atomes possèdent un rayon d'action sensible).

Déplaçons l'atome h seul de la quantité δx^0_β dans la direction β, on a :

$$f^g_\alpha = C^{gh}_{\alpha\beta}\,\delta x^0_\beta.$$

Si on déplace l'atome g de la même quantité, mais dans la direction opposée, il vient :

$$f^h_\alpha = -C^{hg}_{\alpha\beta}\,\delta x^0_\beta$$

mais le centre de symétrie impose

$$f^h_\alpha = -f^g_\alpha$$

donc :

$$C^{gh}_{\alpha\beta} = C^{hg}_{\alpha\beta}.$$

Cette symétrie en g et h, donc en α et β permet d'écrire l'énergie sous forme d'une somme d'énergies biatomiques.

d) *Cas d'un cristal où le champ de force a un rayon d'action sensible et où chaque atome est en un centre de symétrie.* — Appelons à nouveau mj (ou pk) l'atome d'espèce j (ou k) engagé dans la maille m (ou p). Son affixe est $m + j$ (ou $p + k$).

Si chacun est centre de symétrie, on a :

$$j - k = T/2$$

où T est une translation élémentaire.

On peut démontrer, comme précédemment, que :

$$C_{\alpha\ \ \beta}^{\ m-p}{}_{j\ \ k} = C_{\alpha\ \ \ \ \beta}^{\ p-T-m}{}_{j\ \ \ \ \ k} \tag{31}$$

il en résulte que :

$$\sum_{mj,pk} \left(C_{j\ k\ \alpha\ \beta}^{m-p} + C_{k\ j\ \alpha\ \beta}^{m-p} \right) m_\gamma\, p_\delta = \sum_{mj,pk} \left(C_{j\ k\ \alpha\ \beta}^{p-m} + C_{k\ j\ \alpha\ \beta}^{p-m} \right) m_\gamma\, p_\delta$$

c'est-à-dire que $\mathcal{M}^{\mathrm{I}}_{\alpha\gamma,\beta\delta}$ est symétrique en α et β et peut s'écrire :

$$\mathcal{M}^{\mathrm{I}}_{\alpha\gamma,\beta\delta} = {}_{4v} \sum_{m-p} \sum_{jk} \left(C_{j\ k\ \alpha\ \beta}^{m-p} + C_{j\ k\ \beta\ \alpha}^{m-p} \right) (m_\gamma - p_\gamma + j_\gamma - k_\gamma)\,(m_\delta - p_\delta + j_\delta - k_\delta) \tag{32}$$

$\mathcal{M}^{\mathrm{II}}_{\alpha\gamma,\beta\delta}$ étant nul, on retrouve ainsi directement les relations de Cauchy.

e) *Cas des cristaux métalliques cubiques.* — Ces métaux ont un seul atome g (ou h) par motif. Nous écrivons :

$$C^{gh}_{\alpha\beta} = C^{g-h}_{\alpha\ \beta} + C'^{\,gh}_{\alpha\beta}$$

$C^{g-h}_{\alpha\ \beta}$ est le terme périodique que l'on trouve loin de la surface. $C'^{\,gh}_{\alpha\beta}$ est, au contraire, un terme qui n'existe que près de la surface et s'annule rapidement dès que l'on a pénétré de quelques distances réticulaires dans le cristal.

Ce terme apporte à l'énergie une contribution créée par le travail des forces subies par les atomes superficiels :

$$\delta^2 w' = -\frac{1}{2} \sum_{g\alpha,h\beta} C'^{\,gh}_{\alpha\beta}\, \delta x^g_\alpha\, \delta x^h_\beta. \tag{33}$$

Soient n la direction de la normale à la surface aux environs des atomes g et h et t_1 et t_2 deux directions parallèles à cette surface. La symétrie locale du tenseur $C'^{\,gh}_{\alpha\beta}$ impose :

$$C'^{\,gh}_{nt_1} = C'^{\,gh}_{nt_2} = 0\ ;$$

$$C'^{\,gh}_{t_1t_2} = C'^{\,gh}_{t_2t_1} = C'^{\,gh}_{t_1t_1} = C'^{\,gh}_{t_2t_2} = C'^{\,gh}_{t\,t}.$$

Il vient :

$$\delta^2 w' = -\frac{1}{2} \sum_{gh} C'^{\,gh}_{nn} \delta x^g_n\, \delta x^h_n + C'^{\,gh}_{t\,t} (\delta x^g_{t_1} + \delta x^g_{t_2})\,(\delta x^h_{t_1} + \delta x^h_{t_2}).$$

Le deuxième terme apporte une contribution globale nulle car on peut toujours trouver, de part et d'autre du centre de l'élément de surface considérée, des déplacements δx^g_t et δx^h_t égaux et opposés.

Dans le premier terme δx^g_n et δx^h_n sont tous deux sensiblement égaux au déplacement normal de la surface δx^s_n et il reste :

$$\delta^2 w' = -\frac{1}{2} \sum_{gh} (\delta x^s_n)^2\, C'^{\,gh}_{nn}.$$

$C'^{\,gh}_{nn}$ ne dépend pas de l'orientation de la surface puisque le cristal est cubique.

$\sum_{gh} C'^{\,gh}_{nn}$ est proportionnel au carré du nombre des atomes situés près de la surface. Il vient donc, en admettant que $\delta^2 w'$ est du même ordre de grandeur que $\delta^2 w$:

$$\delta^2 w' \quad \frac{1}{2} \frac{K}{Vv} \left(\sum \delta x^s_n\, \Delta S\right)^2 \tag{34}$$

ou encore :

$$\delta^2 w' = \frac{1}{2} \frac{K}{vV} (\delta V)^2.$$

La partie non périodique du champ de forces apporte donc une contribution proportionnelle au carré de la variation de volume δV.

$$\delta V = V(t_{11} + t_{22} + t_{33}).$$

Les constantes élastiques seront donc :

$$\mathcal{N}_{\alpha\gamma,\beta\delta} = \mathcal{M}^{\mathrm{I}}_{\alpha\gamma,\beta\delta} + \mathcal{M}'_{\alpha\gamma,\beta\delta} \tag{35}$$

avec :

$$\mathcal{M}^{\mathrm{I}}_{\alpha\gamma,\beta\delta} = \frac{1}{2v} \sum_{g-h} C^{g-h}_{\alpha\ \beta} (g_\gamma - h_\gamma)\,(g_\delta - h_\delta) \tag{36}$$

$$\mathcal{M}'_{\alpha\gamma,\beta\delta} = \frac{K}{2v}\, \delta_{\alpha\gamma}\, \delta_{\beta\delta}. \tag{37}$$

On retrouve les relations de Fuchs :

$$\mathcal{N}_{11} - \mathcal{N}_{12} = \mathcal{M}^{\mathrm{I}}_{11} - \mathcal{M}^{\mathrm{I}}_{12}, \tag{38}$$

$$\mathcal{N}_{44} = \mathcal{M}^{\mathrm{I}}_{44}. \tag{39}$$

La relation de Cauchy :

$$\mathcal{M}^{\mathrm{I}}_{12} = \mathcal{M}^{\mathrm{I}}_{44}$$

permet de connaître expérimentalement K :

$$K = 2v\,(\mathcal{N}_{12} - \mathcal{N}_{44}). \tag{40}$$

f) *Les forces centrales de Born.* — Un cas particulier de décomposition en énergies biatomiques est celui où chaque $\delta^2 w^{gh}$ ne dépend que de r_{gh}. Le champ de forces qui en résulte est celui des forces centrales de Born.

$$w = \frac{1}{2} \sum_{gh} w^{gh}(r^2_{gh}) \tag{41}$$

Il vient :

$$\delta w = \frac{1}{2} \sum_{gh\alpha} 2 \frac{\partial w^{gh}}{\partial (r^2_{gh})} (x^g_\alpha - x^h_\alpha)\,(\delta x^g_\alpha - \delta x^h_\alpha) \tag{42}$$

et, puisque le cristal est en équilibre,

$$\sum_h \frac{\partial w^{gh}}{\partial (r^2_{gh})} (x^g_\alpha - x^h_\alpha) = 0 \tag{43}$$

et,

$$\delta^2 w = \frac{1}{4} \sum_{gh} \sum_{\alpha\beta} \left[4 (x^g_\alpha - x^h_\alpha)\,(x^g_\beta - x^h_\beta) \frac{\partial^2 w^{gh}}{\partial (r^2_{gh})^2} + 2 \delta_{\alpha\beta} \frac{\partial w^{gh}}{\partial (r^2_{gh})} \right] (\delta x^g_\alpha - \delta x^h_\alpha)\,(\delta x^g_\beta - \delta x^h_\beta)$$

ou encore :

$$\delta^2 w = -\frac{1}{2}\sum_{g\alpha,h\beta} C_{B\alpha\beta}^{gh}\,\delta x_\alpha^g\,\delta x_\beta^h \quad (44)$$

avec :

$$C_{B\alpha\beta}^{gh} = 4(x_\alpha^g - x_\alpha^h)(x_\beta^g - x_\beta^h)\frac{\partial^2 w^{gh}}{\partial(r_{gh}^2)^2} + 2\delta_{\alpha\beta}\frac{\partial w^{gh}}{\partial(r_{gh}^2)} \quad (45)$$

et, *par convention* :

$$C_{B\alpha\beta}^{gg} = -\sum_{h\neq g} C_{B\alpha\beta}^{gh}. \quad (46)$$

On vérifierait aisément sur ce cas particulier que les relations de Cauchy sont vérifiées si chaque atome est un centre de symétrie car $\mathfrak{M}^{\mathrm{I}}_{\alpha\gamma,\beta\delta}$ prend la forme :

$$\mathfrak{M}^{\mathrm{I}}_{\alpha\gamma,\beta\delta} \quad (47)$$

$$= \frac{1}{2v}\sum_{g-1} 4(x_\alpha^g - x_\alpha^h)(x_\beta^g - x_\beta^h)(x_\gamma^g - x_\gamma^h)(x_\delta^g - x_\delta^h)\frac{\partial^2 w^{gh}}{\partial(r_{gh}^2)^2}$$

g) *Les énergies triatomiques radiales.* — Il est toujours possible d'écrire l'énergie de déformation sous forme d'une somme triatomiques

$$\delta^2 w = \frac{1}{3!}\sum_{efi}\delta^2 w^{efi} \quad (48)$$

où $\delta^2 w^{efi}$ ne dépend que des déplacements relatifs des trois ions e, f et i repérés par rapport au cristal libre de toute contrainte.

Un cas particulier est celui où $\delta^2 w^{efi}$ ne dépend que des distances relatives r_{ef}, r_{fi} et r_{ie}.

$$\delta^2 w^{efi} = \delta^2 w^{efi}(r_{ef}^2,\ r_{fi}^2,\ r_{ie}^2)$$

Il vient :

$$\delta^2 w^{efi} = \frac{1}{2}\sum_{\substack{gk\\ g,h,k,l=e,f,i}}\left[\sum_{kl} 4(x_\alpha^g - x_\alpha^h)(x_\beta^k - x_\beta^l)\frac{\partial^2 w^{efi}}{\partial(r_{gh}^2)\,\partial(r_{kl}^2)} + 2\delta_{\alpha\beta}\frac{\partial w^{efi}}{\partial r_{gk}^2}\right]\delta x_\alpha^g\,\delta x_\beta^k. \quad (49)$$

Cette approximation représente une amélioration sur les forces centrales de Born mais, ainsi que l'étude générale l'a montré, ne permet pas d'expliquer les écarts aux lois de Cauchy, dans les cristaux où le champ de force a un rayon d'action sensible.

On pourrait généraliser en considérant des énergies p-atomiques qui ne soient fonction que des distances relatives des p atomes entre eux.

II. Forces ne dérivant pas d'une énergie radiale.

— Certains auteurs ont utilisé des champs de force qui n'obéissent pas aux relations de Born :

$$\sum_h C_{\alpha\beta}^{gh}\,x_\gamma^h = \sum_h C_{\alpha\gamma}^{gh}\,x_\beta^h. \quad (11)$$

L'énergie du solide n'est plus fonction des seules distances relatives des atomes. Si on applique des contraintes au solide, la déformation qui en résulte doit être rapportée au même référentiel que les contraintes appliquées. Ce référentiel est déterminé avant toute déformation dans le solide libre de toute contrainte.

1. Cas général. — Un ion dans un solide n'est pas un point sphérique. On le représente souvent par un corps central d'où partent des bras de liaison dirigés vers ses proches voisins. Cette configuration lui confère un moment multipolaire (moment dipolaire dans le cas des cristaux ferro- ou antiferro-électriques). Une énergie est nécessaire pour faire subir une rotation ω_α à ce moment multipolaire dans le champ créé par les proches voisins.

L'énergie interne du solide est donc fonction non seulement des distances relatives entre ions, mais encore des orientations relatives des ions entre eux :

$$w = w(r_{gh},\ \theta_\alpha^g)$$

A l'équilibre les orientations sont telles que :

$$\frac{\partial w}{\partial\theta_\alpha^g} = 0$$

Dans toute déformation les orientations sont déterminées par la condition de minima :

$$\frac{\partial\delta^2 w}{\partial\theta_\alpha^g} = 0.$$

La déformation doit être repérée dans le même système d'axes que les tensions appliquées. La différentielle seconde de l'énergie se met sous la forme :

$$\delta^2 w = -\frac{1}{2}\sum_{g\alpha,h\beta} C_{\alpha\beta}^{gh}\,\delta x_\alpha^g\,\delta x_\beta^h. \quad (50)$$

Le coefficient $C_{\alpha\beta}^{gh}$ est symétrique en $g\alpha$ et $h\beta$ car :

$$C_{\alpha\beta}^{gh} = -\frac{\partial^2 w}{\partial x_\alpha^g\,\partial x_\beta^h}. \quad (51)$$

En particulier :

$$C_{\alpha\beta}^{gg} = C_{\beta\alpha}^{gg} \quad (52)$$

mais, en général :

$$C_{\alpha\beta}^{gh} \neq C_{\beta\alpha}^{gh}. \quad (53)$$

La forme exercée sur l'atome g est :

$$F_\alpha^g = -\frac{\partial\delta^2 w}{\partial\delta x_\alpha^g} = \sum_{h\beta} C_{\alpha\beta}^{gh}\,\delta x_\beta^h. \quad (54)$$

Il importe que cette force soit nulle si le solide subit une translation d'ensemble. Il en résulte :

$$\sum_h C_{\alpha\beta}^{gh} = 0. \quad (55)$$

Cette relation impose l'invariance de l'énergie dans une translation d'ensemble du solide. Elle est

valable en statique si on n'exerce aucun effort pour retenir le plasma électronique, mais ne tient pas en dynamique où la force d'inertie de ce plasma entre en compte.

Déplaçons l'atome g seul, il est soumis à la force

$$f_\alpha^g = C_{\alpha\beta}^{gg}\delta\, x_\beta^g$$

cependant que les autres atomes h sont soumis aux forces

$$f_\alpha^h = C_{\alpha\beta}^{hg}\, x_\beta^g$$

on constate que :

$$f_\alpha^g + \sum_{h\neq g} f_\alpha^h = 0 \quad (56)$$

mais le couple résultant n'est pas nul, il est équilibré par le couple en volume qui crée un moment :

$$\gamma_\beta = -(f_\alpha^g x_\gamma^g - f_\gamma^g x_\alpha^g + \sum_{h\neq g} f_\alpha^h x_\gamma^h - f_\gamma^h x_\alpha^h) \quad (57)$$

$$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq \alpha$$

(permutation α, β, γ paire).

Ainsi les forces f_α^g et $\sum_{h\neq g} f_\alpha^h$ sont égales et opposées mais ne sont pas *directement* opposées. L'énergie est inchangée dans une rotation d'ensemble car le travail du couple γ annule celui des forces f^k. L'élasticité cristalline se traite comme dans le cas des énergies radiales ;

$$\mathcal{N}_{\alpha\gamma.\beta\delta} = \mathfrak{M}_{\alpha\gamma.\beta\delta}^{\mathrm{I}} + \mathfrak{M}_{\alpha\gamma.\beta\delta}^{\mathrm{II}} \quad (58)$$

$$\mathfrak{M}_{\alpha\gamma.\beta\delta}^{\mathrm{I}} = -\frac{1}{V}\sum_{mpjk} C_{\alpha\ \beta}^{\substack{mp\\ j\ k}} (m_\gamma + j_\gamma)(p_\delta + k_\delta)$$

$$= -\frac{1}{V}\sum_{mpjk} C_{\alpha\ \beta}^{\substack{mp\\ j\ k}} m_\gamma\, p_\delta \quad (59)$$

$$\mathfrak{M}_{\alpha\gamma.\beta\delta}^{\mathrm{II}} = -\frac{1}{V}\sum (m_\gamma + j_\gamma)\, C_{\alpha\ \mu}^{\substack{mn\\ j\ k}} S_{\mu\lambda}^{hf}\, C_{\lambda\beta}^{\substack{l\ p\\ f\ k}} (p_\delta + k_\delta). \quad (60)$$

Les coefficients $\mathfrak{M}_{\alpha\gamma.\beta\delta}^{\mathrm{I}}$ et $\mathfrak{M}_{\alpha\gamma.\beta\delta}^{\mathrm{II}}$ ne présentent pas, en général, d'autre symétrie que celle en $\alpha\gamma$ et $\beta\delta$. En particulier, la relation (11) n'étant plus valable, $\mathfrak{M}_{\alpha\gamma.\beta\delta}^{\mathrm{I}}$ est différent de $\mathfrak{M}_{\gamma\alpha.\beta\delta}^{\mathrm{I}}$ et le tenseur des efforts $T_{\alpha\gamma}$ n'est pas symétrique en α et γ. Le nombre des constantes élastiques indépendantes s'élève à 45 pour un cristal triclinique. Si chaque atome est en un centre de symétrie, $\mathfrak{M}_{\alpha\gamma.\beta\delta}^{\mathrm{II}}$ est encore nul. Il nous faut reprendre l'étude des divers cas particulier sans prendre en compte les égalités (8) et (11).

2. Cas particulier. — *Forces dérivant d'énergies biatomiques.* — Le raisonnement effectué dans le cas des énergies radiales est toujours valable. L'énergie de déformation peut se ramener à une somme d'énergies biatomiques si

$$C_{\alpha\beta}^{gh} = C_{\beta\alpha}^{gh}$$

Il vient

$$\delta^2 w = \frac{1}{2}\sum_{gh} \delta^2 w^{gh}$$

avec

$$\delta^2 w^{gh} = \frac{1}{2}\sum_{\alpha\beta} C_{\alpha\beta}^{gh}(\delta x_\alpha^g - \delta x_\alpha^h)(\delta x_\beta^g - \delta x_\beta^h). \quad (61)$$

On a alors le droit de définir la force relative f_α^{gh} exercée sur l'atome g par le déplacement relatif $(\delta x^g - \delta x^h)$ et qui ne dépend que de ce déplacement relatif :

$$f_\alpha^{gh} = -\frac{\partial\, \delta^2 w^{gh}}{\partial(\delta x_\alpha^g - \delta x_\alpha^h)} = -\sum_\beta C_{\alpha\beta}^{gh}(\delta x_\beta^g - \delta x_\beta^h). \quad (62)$$

On note que

$$f_\alpha^{gh} + f_\alpha^{hg} = 0. \quad (63)$$

La symétrie en α et β abaisse le nombre des coefficients $\mathfrak{M}_{\alpha\gamma.\beta\delta}^{\mathrm{I}}$ à 36 et permet de les écrire

$$\mathfrak{M}_{\alpha\gamma.\beta\delta}^{\mathrm{I}} = \frac{1}{2V}\sum_{mj.pk} C_{\alpha\ \beta}^{\substack{mp\\ j\ k}} (m_\gamma + j_\gamma - p_\gamma - k_\gamma)(m_\delta + j_\delta - p_\delta - k_\delta). \quad (64)$$

Si chaque atome est centre de symétrie, on doit trouver les 9 relations de Laval entre les coefficients élastiques à deux indices :

$$\begin{array}{lll} \mathcal{N}_{12} = \mathcal{N}_{69} & \mathcal{N}_{14} = \mathcal{N}_{89} & \mathcal{N}_{17} = \mathcal{N}_{56} \\ \mathcal{N}_{23} = \mathcal{N}_{47} & \mathcal{N}_{25} = \mathcal{N}_{79} & \mathcal{N}_{28} = \mathcal{N}_{46} \\ \mathcal{N}_{31} = \mathcal{N}_{58} & \mathcal{N}_{36} = \mathcal{N}_{78} & \mathcal{N}_{39} = \mathcal{N}_{45}. \end{array} \quad (65)$$

Ces relations remplacent les relations de Cauchy de la théorie classique qui suppose, entre autres égalités, $\mathcal{N}_{69} = \mathcal{N}_{66}$.

Champ de forces ayant un rayon d'action sensible. — Le raisonnement déjà donné permet d'écrire :

$$\mathfrak{M}_{\alpha\gamma.\beta\delta}^{\mathrm{I}} = \frac{1}{4v}\sum_{m-p.jk}\left(C_{\alpha\ \beta}^{\substack{m-p\\ j\ \ k}} + C_{\beta\ \alpha}^{\substack{m-p\\ j\ \ k}}\right)(m_\gamma - p_\gamma)(m_\delta - p_\delta). \quad (66)$$

Ces coefficients sont symétriques en α et β ainsi qu'en γ et δ ; ils satisfont donc aux relations de Laval et non plus à celles de Cauchy. Si le cristal possède un seul atome par motif, il en résulte la symétrie en g et h des constantes de rappel :

$$C_{\alpha\beta}^{gh} = C_{\alpha\beta}^{hg}$$

donc la symétrie en α et β. L'énergie est donc décomposable en énergies biatomiques. Si chaque atome du cristal est un centre de symétrie, on aura à nouveau :

$$\mathcal{N}_{\alpha\gamma.\beta\delta} = \mathfrak{M}_{\alpha\gamma.\beta\delta}^{\mathrm{I}} = \frac{1}{4v}\sum_{m-p,j,k}\left(C_{\alpha\ \beta}^{\substack{m-p\\ j\ \ k}} + C_{\beta\ \alpha}^{\substack{m-p\\ j\ \ k}}\right)$$

$$(m_\gamma + j_\gamma - p_\gamma - k_\gamma)(m_\delta + j_\delta - p_\delta - k_\delta). \quad (67)$$

Ces coefficients satisfont bien aux relations de Laval.

Cristaux où la structure impose les relations de Born loin de la surface. — Il existe certains cas particuliers où les relations de Born (11) sont imposées loin de la surface par la structure cristalline.

$$\sum_{pk} C^{\,m\,p}_{\substack{j\,k\\ \alpha\,\beta}} (p_\gamma + k_\gamma) = \sum_{pk} C^{\,m\,p}_{\substack{j\,k\\ \alpha\,\gamma}} (p_\beta + k_\beta). \tag{11}$$

ou encore :

$$= -\sum_{m-p,k} C^{\,m-p}_{\substack{j\ \ k\\ \alpha\ \ \beta}} (m_\gamma - p_\gamma) = -\sum_{m-p,k} C^{\,m-p}_{\substack{j\ \ k\\ \alpha\ \ \gamma}} (m_\beta - p_\beta).$$

Ainsi si chaque atome est centre de symétrie chacune des sommes est nulle car elle doit à la fois changer de signe et être invariante dans une inversion des axes. De même, si chaque atome est dans un champ de symétrie tétraédrique (blende, diamant), les axes ternaires étant pris suivant (± 1, ± 1, ± 1) toutes les sommes sont nulles sauf si α, β et γ sont tous différents.

Les symétries ternaires imposent alors :

$$\sum_{m-p} C^{\,m-p}_{\substack{j\ \ k\\ 1\ \ 2}} (m_3 - p_3) = \sum_{m-p} C^{\,m-p}_{\substack{j\ \ k\\ 2\ \ 3}} (m_1 - p_1) = \sum_{m-p} C^{\,m-p}_{\substack{j\ \ k\\ 3\ \ 1}} (m_2 - p_2)$$

et les symétries quaternaires inverses :

$$\sum_{m-p} C^{\,m-p}_{\substack{j\ \ k\\ 1\ \ 2}} (m_3 - p_3) = \sum_{m-p} C^{\,m-p}_{\substack{j\ \ k\\ 2\ \ 1}} (m_3 - p_3).$$

Mais il ne suffit pas que les relations de Born soient vérifiées loin de la surface pour que les coefficients élastiques $\mathcal{N}_{\alpha\gamma,\beta\delta}$ deviennent symétriques en β et δ. Il en serait au contraire ainsi si les relations de Born étaient vérifiées pour tous les atomes mj, y compris ceux de la surface du cristal.

Décomposition en énergies triatomiques. — Nous allons montrer qu'il est possible de décomposer l'énergie de déformation $\delta^2 w$ en énergies triatomiques

$$\delta^2 w = \frac{1}{2} \sum \delta^2 w^{efi} \tag{68}$$

où $\delta^2 w^{efi}$ ne dépend que des positions relatives des atomes e, f et i.

On peut écrire :

$$\delta^2 w = -\frac{1}{2} \sum_{g\alpha,h\beta} C^{gh}_{\alpha\beta}\, \delta x^g_\alpha\, \delta x^h_\beta$$

$$= \frac{1}{4} \sum_{gh} \sum_{\alpha\beta} \frac{C^{gh}_{\alpha\beta} + C^{gh}_{\beta\alpha}}{2} (\delta x^g_\alpha - \delta x^h_\alpha)(\delta x^g_\beta - \delta x^h_\beta)$$

$$- \frac{1}{2} \sum_{g\alpha,h\beta} \frac{C^{gh}_{\alpha\beta} - C^{gh}_{\beta\alpha}}{2}\, \delta x^g_\alpha\, \delta x^h_\beta.$$

Posons :

$$\delta^2 w^{gh} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \frac{C^{gh}_{\alpha\beta} + C^{gh}_{\beta\alpha}}{2} (\delta x^g_\alpha - \delta x^h_\alpha)(\delta x^g_\beta - \delta x^h_\alpha) \tag{69}$$

$\delta^2 w^{gh}$ ne dépend que des positions relatives des atomes g et h.

On constate que $\delta^2 w$ peut se mettre sous la forme :

$$\delta^2 w = \frac{1}{2} \sum_{gh} \delta^2 w^{gh} - \frac{1}{2} \sum_{g\alpha,k\beta} \frac{C^{gk}_{\alpha\beta} - C^{gk}_{\beta\alpha}}{2} x^g_\alpha x^k_\beta. \tag{70}$$

On peut écrire le deuxième terme sous la forme :

$$\frac{1}{2 \cdot 3\,!} \sum_{\substack{ghk\\ g\neq k}} \sum_{\alpha\beta} C^{ghk}_{\alpha\beta} (\delta x^g_\alpha - \delta x^h_\alpha)(\delta x^h_\beta - \delta x^k_\beta) \tag{71}$$

avec :

$$C^{ghk}_{\alpha\beta} = C^{khg}_{\beta\alpha}.$$

Il suffit de satisfaire à :

$$\frac{C^{gk}_{\alpha\beta} - C^{gk}_{\beta\alpha}}{2} = \frac{1}{3\,!} \sum_{h\neq g,k} (-C^{gkh}_{\alpha\beta} - C^{ghk}_{\alpha\beta} - C^{hgk}_{\alpha\beta}).$$

Ces équations sont vérifiées en particulier par :

$$C^{ghk}_{\alpha\beta} = C^{khg}_{\beta\alpha} = -C^{ghk}_{\beta\alpha} = -C^{khg}_{\alpha\beta} = \frac{3}{N} (C^{gk}_{\alpha\beta} - C^{gk}_{\beta\alpha}). \tag{72}$$

Mais il existe une infinité d'autres solutions.

Conclusion. — Cette revue systématique des différents modèles de forces interatomiques nous a permis de préciser certains points :

1° La théorie classique de l'élasticité suppose que l'énergie cristalline ne dépend que des distances relatives des ions entre eux (énergie radiale). Cette hypothèse de départ étant posée, nous avons pu donner l'expression générale des constantes de forces interatomiques $C^{gh}_{\alpha\beta}$ compatibles avec de modèle. Ces constantes vérifient les relations de Born :

$$\sum_h C^{gh}_{\alpha\beta}\, x^h_\gamma = \sum_h C^{gh}_{\alpha\beta}\, x^h_\beta.$$

2° La théorie de Laval réfute les relations de Born. Nous avons montré que la théorie de Laval a l'avantage de tenir compte du travail accompli par les couples appliqués aux atomes. La possibilité de couples en volume autorise la dissymétrie du tenseur des efforts et élève le nombre des constantes élastiques à 45.

3° Les constantes de forces $C^{2h}_{\alpha\beta}$ ne sont pas, en général, symétriques en α et β, même si elles dérivent d'une énergie radiale.

4° Si chaque atome est centre de symétrie et si le champ de forces a un rayon d'action sensible, la théorie de Born impose les relations de Cauchy du type : $\mathcal{N}_{12} = \mathcal{N}_{66}$, alors que la théorie de Laval entraîne l'égalité : $\mathcal{N}_{12} = \mathcal{N}_{69}$.

5° Les écarts aux relations de Cauchy dans les cristaux où chaque atome est en un centre de symétrie ne sont pas dus aux forces non-centrales car les forces non-centrales étudiées par Born et ses élèves dérivent d'énergies radiales. Les écarts

aux relations de Cauchy, de même que les écarts aux relations de Laval, sont causés en statique par le fait que la périodicité cristalline est perturbée près de la surface et, en dynamique par les forces d'écran créées par le plasma électronique.

6° Si les constantes de forces $C_{\alpha\beta}^{gh}$ sont symétriques en α et β, l'énergie de déformation peut être considérée comme la somme d'énergies biatomiques. Si, au contraire, elles ne sont pas symétriques en α et β, il est possible, d'une infinité de façons, de décomposer l'énergie de déformation en énergies triatomiques.

7° Le modèle le mieux adapté à l'étude des cristaux non métalliques consiste à considérer le champ de force comme la somme d'un champ coulombien et d'un champ tensoriel. Le champ coulombien doit tenir compte des interactions ions-ions, ions-dipôle, dipôles-dipôles... Le champ tensoriel sera développé en série suivant les proches voisins de divers ordres.

Manuscrit reçu le 21 mars 1958.

BIBLIOGRAPHIE

Born (M.) et Huang (K.), Dynamical theory of crystal lattices, Clarendon, 1954.

De Launay (J.), Solid State Physics, Academic Press, 1956, vol. **2**.

Laval (J.), *J. Physique Rad.*, 1957, **18**, 247-259, 289-296, 369-379.

Le Corre (Y.), *J. Physique Rad.*, 1956, **17**, 934 et 1958, **5**, 541.

Leibfried (G.), *Hand. der Physik*, Springer, 1955, vol. VII, 1.

ÉQUATIONS MACROSCOPIQUES DE LA RÉSONANCE QUADRUPOLAIRE

Par FRANÇOIS LURÇAT,

Laboratoire d'Électronique et de Radioélectricité de la Faculté des Sciences de Paris (Fontenay-aux-Roses).

Résumé. — On donne des équations de la résonance quadrupolaire analogues aux équations de Bloch pour la résonance magnétique, et qui permettent d'étudier les phénomènes d'induction et d'écho en résonance quadrupolaire. On discute le degré d'approximation des équations de Bloom, Hahn et Herzog.

Abstract. — Equations are given for quadrupole resonance, analogous to Bloch's equations for magnetic resonance. These equations allow induction and echo phenomena in quadrupole resonance to be studied. The degree of approximation of the equations of Bloom, Hahn and Herzog is discussed.

I. **Introduction.** — Pour expliquer la plupart des phénomènes de résonance quadrupolaire, il suffit de considérations énergétiques. L'interaction entre le moment quadrupolaire du noyau et le gradient de champ électrique (d'origine moléculaire ou cristalline) fait apparaître des niveaux d'énergie. Les phénomènes d'absorption de l'énergie d'un champ radiofréquence et de relaxation énergétique s'expliquent par les transitions des noyaux entre ces niveaux.

On connaît, cependant, un certain nombre de phénomènes de résonance quadrupolaire que les considérations énergétiques ne suffisent pas à expliquer. Il s'agit essentiellement de l'induction [1], et en particulier des échos [2], et de l'effet Bloch-Siegert [3]. Ces aspects de la résonance quadrupolaire, comme leurs homologues en résonance magnétique, font intervenir des propriétés qui ne sont plus « scalaires », mais où la cohérence entre les spins joue au contraire un rôle essentiel. En résonance quadrupolaire, on peut obtenir des équations analogues à celles de Bloch, bien que plus compliquées [4], [5].

Nous établirons et discuterons ces équations dans les paragraphes 2 à 5 ; nous résumerons les résultats obtenus, ainsi que leurs principales conséquences physiques, dans le paragraphe 6.

2. **Méthode d'écriture et d'intégration des équations.** — Les équations de Bloch peuvent s'obtenir [6] à l'aide de l'équation générale :

$$\frac{\mathrm{d}\langle A\rangle}{\mathrm{d}t} = \frac{i}{\hbar}\langle[\mathcal{H}, A]\rangle \qquad (1)$$

où $\mathcal{H}$ est l'hamiltonien d'un noyau placé dans le champ magnétique, et $\langle A\rangle$ la valeur moyenne de la grandeur A. (On néglige ici les phénomènes de relaxation.) Procédons de façon analogue pour la résonance quadrupolaire. L'hamiltonien d'un noyau placé dans un gradient de champ électrique de révolution autour de l'axe Oz, et dans un champ magnétique $\vec{\mathbf{H}}$, est

$$\left.\begin{aligned} \mathcal{H} &= \hbar\,\Omega_0\left[I_z^2 - \frac{1}{3}I(I+1)\right] \\ &\qquad - \frac{1}{2}\gamma\,\hbar(H^+ I^- + H^- I^+ + 2H_z I_z) \\ \hbar\,\Omega_0 &= \frac{3eqQ}{4I(2I-1)} = \frac{q\alpha}{2}\,;\; H^\pm = H_x \pm iH_y\,; \\ I^\pm &= I_x \pm iI_y\,; \end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

$q = \dfrac{\partial^2\varphi}{\partial z^2}$ est l'intensité du gradient de champ.

Si on écrit l'équation (1) pour les composantes du vecteur $\langle\vec{\mathbf{I}}\rangle$, proportionnel à l'aimantation macroscopique, on constate que, contrairement au cas de la résonance magnétique, on obtient au second membre, non seulement des composantes de ce vecteur, mais encore des composantes du tenseur (macroscopique) densité de moment quadrupolaire. Si on cherche alors les dérivées des composantes de ce tenseur, on obtient en général (si $I > 1$) au second membre des composantes du tenseur densité de moment octupolaire, et ainsi de suite. Tous les moments multipolaires non nuls du noyau, et les tenseurs macroscopiques correspondants, interviennent donc dans les équations macroscopiques de la résonance quadrupolaire. Nous utiliserons pour écrire ces équations les opérateurs tensoriels $Y_{k\mu}$, définis par les relations de commutation

$$[I^\pm, Y_{k\mu}] = \sqrt{k(k+1) - \mu(\mu \pm 1)}\; Y_{k,\mu\pm1}\,; \qquad (3)$$
$$[I_z, Y_{k\mu}] = \mu\, Y_{k\mu}$$

et par la condition de normalisation :

$$Y_{kk} = (-1)^k\,(I^+)^k. \qquad (4)$$

Les $Y_{1\mu}$ sont des combinaisons linéaires des composantes de $\vec{I}$:

$$Y_{10} = \sqrt{2}\, I_z \qquad Y_{1,\pm 1} = \mp I^{\pm} \tag{5}$$

donc leurs valeurs moyennes sont des fonctions des composantes de l'aimantation $\vec{M}$:

$$N\gamma\hbar < Y_{10} > = \sqrt{2}\, M_z \tag{6}$$
$$N\gamma\hbar < Y_{1,\pm 1} > = \mp (M_x \pm iM_y)$$

(N, nombre de noyaux de l'espèce considérée par unité de volume).

Les $Y_{2\mu}$ sont des combinaisons linéaires des composantes de l'opérateur moment quadrupolaire D_{ik} ([1]) :

$$\alpha\, Y_{20} = \sqrt{\frac{3}{2}}\,\alpha\left[2I_z^2 - \frac{2}{3} I(I+1)\right] = \sqrt{\frac{3}{2}}\, D_{zz}$$
$$\alpha\, Y_{2,\pm 1} = \mp\, \alpha(I_z I^{\pm} + I^{\pm} I_z) = \mp\, (D_{xz} \pm iD_{yz}) \tag{7}$$
$$\alpha\, Y_{2,\pm 2} = \alpha(I^{\pm})^2 = \frac{1}{2}(D_{xx} - D_{yy}) \pm iD_{xy}$$
$$\left(\alpha = \frac{3eQ}{2I(2I-1)}\right)$$

donc leurs valeurs moyennes sont des fonctions des composantes du tenseur Q_{ik}, densité de moment quadrupolaire :

$$N\alpha < Y_{20} > = \sqrt{\frac{3}{2}}\, Q_{zz}$$
$$N\alpha < Y_{2,\pm 1} > = \mp\, (Q_{xz} \pm iQ_{yz}) \tag{8}$$
$$N\alpha < Y_{2,\pm 2} > = \frac{1}{2}(Q_{xx} - Q_{yy}) \pm iQ_{xy}.$$

Les $Y_{3\mu}$, etc..., ont des significations analogues.

Pour écrire les équations de la résonance quadrupolaire, il faut calculer le commutateur de $Y_{k\mu}$ avec l'hamiltonien (2), donc avec I_z^2 :

$$[I_z^2, Y_{k\mu}] = I_z[I_z, Y_{k\mu}] + [I_z, Y_{k\mu}]\, I_z = \mu(I_z Y_{k\mu} + Y_{k\mu} I_z). \tag{9}$$

Le second membre de (9) se calcule à l'aide des propriétés des opérateurs tensoriels [8] :

$$< m|Y_{k\mu}|m' > = (-1)^{I+m} < I||Y_k||I > V(IIk\,;\, -m, m', \mu) \tag{10}$$

V est le symbole de Racah, lié au coefficient de Clebsch-Gordan $< -m, m'|k, -\mu >$ par la relation :

$$< -m, m'|k, -\mu > = (-1)^{k-\mu}\sqrt{2k+1}\; V(IIk\,;\, -m, m', \mu). \tag{11}$$

Nous utiliserons la relation de récurrence entre les coefficients de Clebsch-Gordan d'indices k, $k-1$ et $k+1$, qui s'écrit dans le cas présent :

$$-(2m-\mu) < -m, m'|k, -\mu > = \sqrt{\frac{(k+1-\mu)(k+1+\mu)(2I+k+2)(2I-k)}{(2k+3)(2k+1)}}\; < -m, m'|k+1, -\mu >$$
$$+ \sqrt{\frac{(k-\mu)(k+\mu)(2I+1+k)(2I+1-k)}{(2k+1)(2k-1)}}\; < -m, m'|k-1, -\mu >. \tag{12}$$

Les relations (10), (11), (12) permettent de calculer l'élément de matrice du second membre de (9), à condition que l'on connaisse l'élément de matrice réduit $< I\,||\,Y_k||\, I >$ qui figure dans (10). Ce dernier se calcule à l'aide de (4) :

$$< I|Y_{kk}|I-k > = (-1)^k < I|(I^+)^k|I-k >$$
$$= (-1)^k \prod_{l=1}^{k} < I-l+1|I^+|I-l >$$
$$= (-1)^k \prod_{l=1}^{k} \sqrt{l(2I-l+1)} = (-1)^k \sqrt{\frac{k!(2I)!}{(2I-k)!}} \tag{13}$$

mais d'autre part d'après (10) :

$$< I|Y_{kk}|I-k > = (-1)^{2I} < I||Y_k||I > V(IIk\,;\, -I, I-k, k). \tag{14}$$

En rapprochant (13) et (14) et en calculant le symbole V en fonction de ses arguments [8], on obtient :

$$< I||Y_k||I > = k!\sqrt{\frac{(2I+k+1)!}{(2I-k)!\,(2k)!}}. \tag{15}$$

Finalement, en combinant les équations (10), (11), (12) et (15) on obtient :

$$I_z Y_{k\mu} + Y_{k\mu} I_z = \frac{(2I+k+1)(2I-k+1)}{2k+1}\sqrt{\frac{k(k+\mu)(k-\mu)}{2(2k-1)}}\; Y_{k-1,\mu}$$
$$+ \sqrt{\frac{2(k+1+\mu)(k+1-\mu)}{(k+1)(2k+1)}}\; Y_{k+1,\mu}. \tag{16}$$

L'équation d'évolution de la quantité $< Y_{k\mu} >$ s'écrit donc, *en omettant pour simplifier les signes* $< >$:

$$\frac{dY_{k\mu}}{dt} = i\,\Omega_0\,\mu\,\frac{(2I+k+1)(2I-k+1)}{2k+1}\sqrt{\frac{k(k+\mu)(k-\mu)}{2(2k-1)}}\; Y_{k-1,\mu}$$
$$+ i\,\Omega_0\,\mu\sqrt{\frac{2(k+1+\mu)(k+1-\mu)}{(k+1)(2k+1)}}\; Y_{k+1,\mu}$$
$$- \frac{1}{2}\, i\,\gamma\sqrt{(k+1+\mu)(k-\mu)}\; H^-\; Y_{k,\mu+1}$$

([1]) Cet opérateur est l'analogue du tenseur classique

$$D_{ik} = \Sigma\, e(3x_i x_k - \delta_{ik} r^2).$$

L'énergie quadrupolaire s'exprime, dans le cas classique comme dans le cas quantique, par :

$$E = \frac{1}{6}\sum_{ik}\frac{\partial^2\varphi}{\partial x_i\,\partial x_k}\, D_{ik}.$$

La définition du moment quadrupolaire utilisée ici est (à un facteur 3 près) celle d'Ayant [11]. Le tenseur *macroscopique* Q_{ik}, densité de moment quadrupolaire, est défini (avec des conventions un peu différentes) par Rosenfeld [7]. Ici on a utilisé un tenseur de trace nulle, qui est donc nul pour une distribution de charge à symétrie sphérique.

$$-\frac{1}{2} i \gamma \sqrt{(k-\mu+1)(k+\mu)}\, H^{+} Y_{k,\mu-1}$$

$$-i \gamma H_z \mu Y_{k\mu}. \qquad (17)$$

Pour des noyaux de spin I, les opérateurs $Y_{k\mu}$ ne sont pas identiquement nuls pour $k \leqslant 2I$, $|\mu| \leqslant k$. Il faut donc en principe écrire $4I(I+1)$ équations. En fait, on verra plus loin que la plupart d'entre elles n'interviennent pas dans les résultats finaux.

Nous intégrerons les équations en utilisant une méthode analogue à la méthode du champ tournant en résonance magnétique [10]. Celle-ci peut se résumer ainsi : on étudie d'abord le cas où le champ alternatif a exactement la fréquence de Larmor. On applique alors aux équations de Bloch la transformation de Larmor, qui donne des équations de forme analogue mais où les termes dûs au champ permanent son éliminés. Cette transformation présente de plus l'avantage de rendre constants les termes dûs au champ alternatif, ou du moins ceux (« termes principaux ») qui sont dûs à la composante circulaire tournant dans le sens de la précession de Larmor. Quant aux termes dûs à la composante circulaire tournant en sens inverse, on peut les négliger, leurs effets étant très petits (sauf dans des expériences *ad hoc*). Dans le cas où on n'est pas exactement à la résonance, on applique une transformation de même forme que la précédente, choisie de façon à rendre encore constants les termes principaux dûs au champ alternatif. Les termes dûs au champ permanent ne sont donc plus entièrement éliminés.

Pour procéder de façon analogue en résonance quadrupolaire, nous écrirons d'abord les équations dans le cas où il n'y a pas de champ magnétique alternatif, et nous chercherons la transformation qui élimine les termes dûs au gradient de champ électrique. Nous appliquerons ensuite, dans le cas où il y a un champ alternatif, une transformation de même forme, mais où la fréquence de résonance est remplacée par celle du champ alternatif.

3. **Résonance quadrupolaire de noyaux de spin $I=1$.** — Les équations sans champ radiofréquence s'écrivent :

$$\frac{d}{dt} Y_{1,\pm 1} = \pm i \Omega_0 Y_{2,\pm 1}$$
$$\frac{d}{dt} Y_{2,\pm 1} = \pm i \Omega_0 Y_{1,\pm 1}. \qquad (18)$$

Pour trouver la transformation cherchée, on écrit (18) sous la forme

$$\frac{d}{dt}(Y_{1,\pm 1} + Y_{2,\pm 1}) = \pm i \Omega_0 (Y_{1,\pm 1} + Y_{2,\pm 1})$$
$$\frac{d}{dt}(Y_{1,\pm 1} - Y_{2,\pm 1}) = \mp i \Omega_0 (Y_{1,\pm 1} - Y_{2,\pm 1}). \qquad (19)$$

La transformation est donc :

$$Y_{1,\pm 1} + Y_{2,\pm 1} = (Y^*_{1,\pm 1} + Y^*_{2,\pm 1})\, e^{\pm i \Omega_0 t}$$
$$Y_{1,\pm 1} - Y_{2,\pm 1} = (Y^*_{1,\pm 1} - Y^*_{2,\pm 1})\, e^{\mp i \Omega_0 t}.$$

Dans le cas où il y a un champ alternatif

$$H_x = H_1 \cos \omega_1 t \qquad H_y = H_z = 0 \qquad (20)$$

la transformation sera donc :

$$Y_{1,\pm 1} + Y_{2,\pm 1} = (Y^*_{1,\pm 1} + Y^*_{2,\pm 1})\, e^{\pm i \omega_1 t}$$
$$Y_{1,\pm 1} - Y_{2,\pm 1} = (Y^*_{1,\pm 1} - Y^*_{2,\pm 1})\, e^{\mp i \omega_1 t}. \qquad (21)$$

c'est-à-dire

$$Y_{1,\pm 1} = Y^*_{1,\pm 1} \cos \omega_1 t \pm i Y^*_{2,\pm 1} \sin \omega_1 t$$
$$Y_{2,\pm 1} = \pm i Y^*_{1,\pm 1} \sin \omega_1 t + Y^*_{2,\pm 1} \cos \omega_1 t. \qquad (22)$$
$$(\text{et} \quad Y_{k\mu} = Y^*_{k\mu} \text{ pour } \mu \neq \pm 1)$$

Les équations (17) pour $I=1$ (et pour $H_y = H_z = 0$) s'écrivent :

$$\frac{dY_{1,\pm 1}}{dt} = \pm i \Omega_0 Y_{2,\pm 1} - \frac{i\gamma}{2} H_x \sqrt{2}\, Y_{10}$$
$$\frac{dY_{2,\pm 1}}{dt} = \pm i \Omega_0 Y_{1,\pm 1} - \frac{i\gamma}{2} H_x (\sqrt{6}\, Y_{20} + 2 Y_{2,\pm 2})$$
$$\frac{dY_{10}}{dt} = -\frac{i\gamma}{2} H_x \sqrt{2}\,(Y_{11} + Y_{1,-1}) \qquad (23)$$
$$\frac{dY_{20}}{dt} = -\frac{i\gamma}{2} H_x \sqrt{6}\,(Y_{21} + Y_{2,-1})$$
$$\frac{dY_{2,\pm 2}}{dt} = -\frac{i\gamma}{2} H_x\, 2\, Y_{2,\pm 1}.$$

Écrivons, à l'aide de (6) et (8), ces équations en fonction de grandeurs réelles. Nous obtenons :

$$\left.\begin{array}{l} \left.\begin{array}{l} \dfrac{dM_x}{dt} = -\omega_0 \dfrac{\gamma \hbar}{\alpha} Q_{yz} \\ \dfrac{d}{dt}\left(\dfrac{\gamma \hbar}{\alpha} Q_{yz}\right) = \omega_0 M_x + \gamma H_x \left(\dfrac{\gamma \hbar}{\alpha}(Q_{zz} - Q_{yy})\right) \\ \dfrac{d}{dt}\left(\dfrac{\gamma \hbar}{\alpha}(Q_{zz} - Q_{yy})\right) = -4\gamma H_x \dfrac{\gamma \hbar}{\alpha} Q_{yz} \end{array}\right\} \text{(I)} \\ \dfrac{dQ_{xx}}{dt} = 0 \qquad \text{(II)} \\ \left.\begin{array}{l} \dfrac{dM_y}{dt} = \omega_0 \dfrac{\gamma \hbar}{\alpha} Q_{xz} + \gamma H_x M_z \\ \dfrac{dM_z}{dt} = -\gamma H_x M_y \\ \dfrac{d}{dt}\left(\dfrac{\gamma \hbar}{\alpha} Q_{xz}\right) = -\omega_0 M_y - \gamma H_x \left(\dfrac{\gamma \hbar}{\alpha} Q_{xy}\right) \\ \dfrac{d}{dt}\left(\dfrac{\gamma \hbar}{\alpha} Q_{xy}\right) = \gamma H_x \left(\dfrac{\gamma \hbar}{\alpha} Q_{xz}\right). \end{array}\right\} \text{(III)} \end{array}\right\} (24)$$

(On a écrit le système dans un ordre qui met en évidence le fait qu'il se décompose en trois sous-systèmes indépendants. On a remplacé Ω_0, grandeur définie de façon générale par (2), par ω_0, fréquence de résonance, égale à Ω_0 dans le cas présent ($I = 1$).)

La transformation (22) s'écrit, en fonction des mêmes grandeurs :

$$\left.\begin{aligned} M_x &= M_x^* \cos\omega_1 t - \frac{\gamma\hbar}{\alpha} Q_{yz}^* \sin\omega_1 t \\ \frac{\gamma\hbar}{\alpha} Q_{yz} &= M_x^* \sin\omega_1 t + \frac{\gamma\hbar}{\alpha} Q_{yz}^* \cos\omega_1 t. \\ M_y &= M_y^* \cos\omega_1 t + \frac{\gamma\hbar}{\alpha} Q_{xz}^* \sin\omega_1 t \\ \frac{\gamma\hbar}{\alpha} Q_{xz} &= - M_y^* \sin\omega_1 t + \frac{\gamma\hbar}{\alpha} Q_{xz}^* \cos\omega_1 t. \end{aligned}\right. \tag{25}$$

En portant cette transformation dans (24), nous obtenons :

$$\left.\begin{aligned}
&\left.\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d}M_x^*}{\mathrm{d}t} &= -(\omega_0 - \omega_1)\frac{\gamma\hbar}{\alpha} Q_{yz}^* + \frac{\gamma H_1}{2}\frac{\gamma\hbar}{\alpha}(Q_{zz}^* - Q_{yy}^*)\sin 2\omega_1 t \\
\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\gamma\hbar}{\alpha} Q_{yz}^*\right) &= (\omega_0 - \omega_1) M_x^* + \frac{\gamma H_1}{2}\frac{\gamma\hbar}{\alpha}(Q_{zz}^* - Q_{yy}^*)(1 + \cos 2\omega_1 t) \\
\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\gamma\hbar}{\alpha}(Q_{zz}^* - Q_{yy}^*)\right) &= -2\gamma H_1\left[M_x^* \sin 2\omega_1 t + \frac{\gamma\hbar}{\alpha} Q_{yz}^*(1 + \cos 2\omega_1 t)\right]
\end{aligned}\right\} \text{(I)} \\
&\frac{\mathrm{d}Q_{xx}^*}{\mathrm{d}t} = 0 \qquad \text{(II)} \\
&\left.\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d}M_y^*}{\mathrm{d}t} &= (\omega_0 - \omega_1)\frac{\gamma\hbar}{\alpha} Q_{xz}^* + \frac{\gamma H_1}{2}\left[M_z^*(1 + \cos 2\omega_1 t) + \frac{1}{2}\frac{\gamma\hbar}{\alpha} Q_{xy}^* \sin 2\omega_1 t\right] \\
\frac{\mathrm{d}M_z^*}{\mathrm{d}t} &= -\frac{\gamma H_1}{2}\left[M_y^*(1 + \cos 2\omega_1 t) + \frac{\gamma\hbar}{\alpha} Q_{xz}^* \sin 2\omega_1 t\right] \\
\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\gamma\hbar}{\alpha} Q_{xz}^*\right) &= -(\omega_0 - \omega_1) M_y^* + \frac{\gamma H_1}{2}\left[M_z^* \sin 2\omega_1 t - \frac{\gamma\hbar}{\alpha} Q_{xy}^*(1 + \cos 2\omega_1 t)\right] \\
\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\gamma\hbar}{\alpha} Q_{xy}^*\right) &= \frac{\gamma H_1}{2}\left[M_y^* \sin 2\omega_1 t + \frac{\gamma\hbar}{\alpha} Q_{xz}^*(1 + \cos 2\omega_1 t)\right].
\end{aligned}\right\} \text{(III)}
\end{aligned}\right\} \tag{26}$$

L'approximation analogue à celle qui consiste, en résonance magnétique, à négliger la composante circulaire tournant en sens inverse de la précession de Larmor, consiste ici à négliger dans (26) les termes en $\sin 2\omega_1 t$ et $\cos 2\omega_1 t$. (On peut d'ailleurs montrer rigoureusement que l'effet de ces termes est très petit [13]). On obtient ainsi le système suivant :

$$\left.\begin{aligned}
&\left.\begin{aligned}
&\frac{\mathrm{d}M_x^*}{\mathrm{d}t} + (\omega_0 - \omega_1)\frac{\gamma\hbar}{\alpha} Q_{yz}^* = 0 \\
&\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\gamma\hbar}{\alpha} Q_{yz}^*\right) - (\omega_0 - \omega_1) M_x^* + 4\frac{\gamma H_1}{2}\frac{\gamma\hbar}{\alpha}\frac{Q_{yy}^* - Q_{zz}^*}{4} = 0 \\
&\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\gamma\hbar}{\alpha}\frac{Q_{yy}^* - Q_{zz}^*}{4}\right) - \frac{\gamma H_1}{2}\frac{\gamma\hbar}{\alpha} Q_{yz}^* = 0
\end{aligned}\right\} \text{(I)} \\
&\frac{\mathrm{d}Q_{xx}^*}{\mathrm{d}t} = 0 \qquad \text{(II)} \\
&\left.\begin{aligned}
&\frac{\mathrm{d}M_y^*}{\mathrm{d}t} - (\omega_0 - \omega_1)\frac{\gamma\hbar}{\alpha} Q_{xz}^* - \frac{\gamma H_1}{2} M_z^* = 0 \\
&\frac{\mathrm{d}M_z^*}{\mathrm{d}t} + \frac{\gamma H_1}{2} M_y^* = 0 \\
&\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\gamma\hbar}{\alpha} Q_{xz}^*\right) + (\omega_0 - \omega_1) M_y^* + \frac{\gamma H_1}{2}\left(\frac{\gamma\hbar}{\alpha} Q_{xy}^*\right) = 0 \\
&\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\gamma\hbar}{\alpha} Q_{xy}^*\right) - \frac{\gamma H_1}{2}\left(\frac{\gamma\hbar}{\alpha} Q_{xz}^*\right) = 0.
\end{aligned}\right\} \text{(III)}
\end{aligned}\right\} \tag{27}$$

On voit que l'on passe de (24) à (27) comme on passe, en résonance magnétique, des équations de Bloch dans le système fixe à celles dans le système tournant : on remplace simplement ω_0 par $\omega_0 - \omega_1$, et H_x $(= H_1 \cos \omega_1 t)$ par $H_1/2$. Cependant la forme de la transformation (25) montre que l'explication de ce fait n'est pas la même pour la résonance quadrupolaire que pour la résonance magnétique : (25) ne représente pas un passage à un « système tournant », et les termes en H_1 négligés ne correspondent pas à une des composantes circulaires du champ alternatif rectiligne.

Les équations du sous-système (27-III) ne jouent ici aucun rôle. Supposons en effet qu'à l'instant initial le système de noyaux est en équilibre thermique, soumis seulement au gradient de champ électrique. Les conditions initiales sont alors :

$$Q_{xx}(0) = Q_{yy}(0) = -\frac{1}{2} Q_{zz}(0) ;$$

$$Q_{ik}(0) = 0 \quad (i \neq k) ; \quad M_i(0) = 0 \qquad (28)$$

d'autre part

$$Q^*_{ik}(0) = Q_{ik}(0), \qquad M^*_i(0) = M_i(0).$$

Par conséquent, toutes les grandeurs que contient le sous-système (III) sont nulles à l'instant initial, donc restent nulles par la suite. Il reste donc seulement trois équations utiles (27-I) ; on voit qu'elles sont analogues aux équations (23) de Bloom, Hahn et Herzog [2], qui s'écrivent avec nos notations :

$$\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}t} + (\omega_0 - \omega_1)\, v = 0$$

$$\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t} - (\omega_0 - \omega_1)\, u + \zeta \frac{\gamma H_1}{2} \overline{M_z} = 0 \qquad (30)$$

$$\frac{\mathrm{d}\overline{M_z}}{\mathrm{d}t} - \frac{\gamma H_1}{2} v = 0 \qquad (\zeta = (I + m)(I - m + 1) = 2 \text{ dans le cas présent}).$$

(Nous écrivons $\overline{M}_z$ pour désigner la quantité qui dans les équations de Bloom, Hahn et Herzog s'appelle M_z, mais n'est pas en réalité une composante de l'aimantation.) Si on pose comme Bloom, Hahn et Herzog $M_x = 2(u \cos \omega_1 t - v \sin \omega_1 t)$ on est amené à poser dans (30) :

$$u = \frac{1}{2} M^*_x \qquad v = \frac{1}{2} \frac{\gamma \hbar}{\alpha} Q^*_{yz} \qquad \overline{M_z} = \frac{1}{2} \frac{\gamma \hbar}{\alpha} \frac{Q^*_{yy} - Q^*_{zz}}{4}.$$

On obtient bien ainsi les équations (27-I), à ceci près qu'il faut pour cela prendre dans la deuxième équation (30), non pas $\zeta = 2$, mais $\zeta = 4$. Cette différence n'est pas étonnante, puisque les équations de Bloom, Hahn et Herzog sont obtenues en considérant séparément le mouvement des noyaux de nombre quantique $m > 0$ et $m < 0$, donc ne peuvent être valable que pour des noyaux de spin demi-entier.

Dans le système fixe, les équation de la résonance quadrupolaire $(I = 1)$ s'écrivent :

$$\frac{\mathrm{d}M_x}{\mathrm{d}t} + \omega_0 \frac{\gamma \hbar}{\alpha} Q_{yz} = 0 \qquad (24\text{-I-}bis)$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\gamma \hbar}{\alpha} Q_{yz}\right) - \omega_0 M_x + 4 \gamma H_x \frac{\gamma \hbar}{\alpha} \frac{Q_{yy} - Q_{zz}}{4} = 0$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\gamma \hbar}{\alpha} \frac{Q_{yy} - Q_{zz}}{4}\right) - \gamma H_x \left(\frac{\gamma \hbar}{\alpha} Q_{yz}\right) = 0.$$

La forme de ces équations est analogue à celle des équations de Bloch.

4. Résonance quadrupolaire de noyaux de spin $I = 3/2$. — Les équations (17) pour $I = 3/2$ (et our $H_y = H_z = 0$) s'écrivent :

$$\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d}Y_{1,\pm1}}{\mathrm{d}t} &= \pm i\,\Omega_0\, Y_{2,\pm1} - \frac{i\gamma}{2} H_x \sqrt{2}\, Y_{10} \\
\frac{\mathrm{d}Y_{2,\pm1}}{\mathrm{d}t} &= \pm i\,\Omega_0 \left(\frac{12}{5} Y_{1,\pm1} + \frac{4}{\sqrt{15}} Y_{3,\pm1}\right) - \frac{i\gamma}{2} H_x (\sqrt{6}\, Y_{20} + 2\, Y_{2,\pm2}) \\
\frac{\mathrm{d}Y_{2,\pm2}}{\mathrm{d}t} &= \pm i\,\Omega_0\, 2\sqrt{\frac{2}{3}}\, Y_{3,\pm2} - \frac{i\gamma}{2} H_x\, 2\, Y_{2,\pm1} \\
\frac{\mathrm{d}Y_{3,\pm1}}{\mathrm{d}t} &= \pm i\,\Omega_0\, 2\sqrt{\frac{3}{5}}\, Y_{2,\pm1} - \frac{i\gamma}{2} H_x (2\sqrt{3}\, Y_{30} + \sqrt{10}\, Y_{3,\pm2}) \\
\frac{\mathrm{d}Y_{3,\pm2}}{\mathrm{d}t} &= \pm i\,\Omega_0 \sqrt{6}\, Y_{2,\pm2} - \frac{i\gamma}{2} H_x (\sqrt{10}\, Y_{3,\pm1} + \sqrt{6}\, Y_{3,\pm3}) \qquad (31) \\
\frac{\mathrm{d}Y_{10}}{\mathrm{d}t} &= - \frac{i\gamma}{2} H_x \sqrt{2}\, (Y_{11} + Y_{1,-1}) \\
\frac{\mathrm{d}Y_{20}}{\mathrm{d}t} &= - \frac{i\gamma}{2} H_x \sqrt{6}\, (Y_{21} + Y_{2,-1}) \\
\frac{\mathrm{d}Y_{30}}{\mathrm{d}t} &= - \frac{i\gamma}{2} H_x\, 2\sqrt{3}\, (Y_{31} + Y_{3,-1}) \\
\frac{\mathrm{d}Y_{3,\pm3}}{\mathrm{d}t} &= - \frac{i\gamma}{2} H_x \sqrt{6}\, Y_{3,\pm2}.
\end{aligned}$$

La transformation analogue à (22), c'est-à-dire adaptée au champ

$$H_x = H_1 \cos \omega_1 t, \qquad H_y = H_z = 0 \tag{32}$$

est :

$$\begin{aligned}
Y_{1,\pm 1} &= Y^*_{1,\pm 1} \frac{1}{5}(3 \cos \omega_1 t + 2) \pm i Y^*_{2,\pm 1} \frac{1}{2} \sin \omega_1 t + Y^*_{3,\pm 1} \frac{1}{\sqrt{15}}(-1 + \cos \omega_1 t) \\
Y_{2,\pm 1} &= \pm i Y^*_{1,\pm 1} \frac{6}{5} \sin \omega_1 t + Y^*_{2,\pm 1} \cos \omega_1 t \pm i Y^*_{3,\pm 1} \frac{2}{\sqrt{15}} \sin \omega_1 t \\
Y_{3,\pm 1} &= Y^*_{1,\pm 1} \frac{6\sqrt{3}}{5\sqrt{5}}(-1 + \cos \omega_1 t) \pm i Y^*_{2,\pm 1} \sqrt{\frac{3}{5}} \sin \omega_1 t + Y^*_{3,\pm 1} \frac{1}{5}(2 \cos \omega_1 t + 3) \\
Y_{2,\pm 2} &= Y^*_{2,\pm 2} \cos \omega_1 t + i Y^*_{3,\pm 2} \sqrt{\frac{2}{3}} \sin \omega_1 t \\
Y_{3,\pm 2} &= \pm i Y^*_{2,\pm 2} \sqrt{\frac{3}{2}} \sin \omega_1 t + Y^*_{3,\pm 2} \cos \omega_1 t \\
Y_{k\mu} &= Y^*_{k\mu} \quad \text{pour} \quad \mu \neq \pm 1, \ \pm 2.
\end{aligned} \tag{33}$$

Nous écrirons les équations transformées sous forme réelle. Pour cela nous n'utiliserons pas des formules analogues à (6) et (8), qui feraient intervenir les composantes cartésiennes du tenseur macroscopique « polarisation octupolaire ». Nous poserons simplement :

$$\begin{aligned}
Y_{k\mu} + (-1)^\mu \, Y_{k,-\mu} &= -2 I_{k\mu} \\
Y_{k\mu} - (-1)^\mu \, Y_{k,-\mu} &= -2 i K_{k\mu}
\end{aligned} \tag{34}$$

et des définitions analogues pour les quantités transformées $Y^*_{k\mu}$.

On obtient ainsi le système des équations transformées, qui se décompose en deux sous-systèmes dont le second ne joue aucun rôle en raison des conditions initiales (cf. § 3). Nous poserons :

$$\begin{aligned}
u &= \frac{3}{5} N \gamma \hbar \left(I^*_{11} + \frac{1}{3} \sqrt{\frac{5}{3}} I^*_{31} \right) \\
v &= \frac{1}{2} N \gamma \hbar K^*_{21} \\
w &= -\frac{1}{2\sqrt{6}} N \gamma \hbar Y^*_{20} \\
u' &= \frac{2}{5} N \gamma \hbar \left(I^*_{11} - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{5}{3}} I^*_{31} \right) \\
x &= \frac{1}{6} N \gamma \hbar I^*_{22} \\
y &= \frac{1}{3\sqrt{6}} N \gamma \hbar K^*_{32} \\
z &= N \gamma \hbar I^*_{33},
\end{aligned} \tag{35}$$

Le premier sous-système s'écrit avec ces notations :

$$\left.\begin{aligned}
\frac{du}{dt} &= -(\omega_0 - \omega_1) v + 3\gamma H_x(-w \sin \omega_1 t + y) \\
\frac{dv}{dt} &= (\omega_0 - \omega_1) u + 3\gamma H_x(-w \cos \omega_1 t - x) \\
\frac{dw}{dt} &= \gamma H_x(u \sin \omega_1 t + v \cos \omega_1 t) \\
\frac{dx}{dt} &= -(\omega_0 - \omega_1) y \\
&\quad + \frac{1}{6} \gamma H_x(3u' \sin \omega_1 t + 2v - z \sin \omega_1 t) \\
\frac{dy}{dt} &= (\omega_0 - \omega_1) x \\
&\quad + \frac{1}{6} \gamma H_x(3u' \cos \omega_1 t - 2u - z \cos \omega_1 t) \\
\frac{dz}{dt} &= 9\gamma H_x(x \sin \omega_1 t + y \cos \omega_1 t) \\
\frac{du'}{dt} &= -3\gamma H_x(x \sin \omega_1 t + y \cos \omega_1 t)
\end{aligned}\right\} \tag{36}$$

($\omega_0 = 2\Omega_0$, fréquence de résonance).

Le sous-système (36), contrairement à ce qui se passait pour des noyaux de spin $I = 1$, ne se réduit pas à 3 équations. Mais on obtient une telle réduction si on remplace dans (36) H_x par sa valeur (32), et que l'on fait l'approximation analogue à celle qui a fait passer de (26) à (27). Le sous-système (36) se décompose alors à son tour en deux sous-systèmes, dont le premier seul porte sur des quantités non nulles :

$$\begin{aligned}
&\frac{du}{dt} + (\omega_0 - \omega_1)\, v = 0 \\
&\frac{dv}{dt} - (\omega_0 - \omega_1)\, u + 3\gamma \frac{H_1}{2} w = 0 \qquad (37)\\
&\frac{dw}{dt} - \gamma \frac{H_1}{2} v = 0.
\end{aligned}$$

Les équations (37) sont identiques à celles de Bloom, Hahn et Herzog. Il résulte en effet de la transformation (33) que

$$\begin{aligned}
&M_x = u \cos \omega_1 t - v \sin \omega_1 t + u' \\
&\frac{1}{2}\frac{\gamma \hbar}{\alpha} Q_{yz} = u \sin \omega_1 t + v \cos \omega_1 t \qquad (38)
\end{aligned}$$

et comme u' reste nulle au cours du mouvement, on voit que les équations (37) sont de la forme (30), avec la valeur $\zeta = 3$ qui correspond à la formule de Bloom e. a. (On a pris des valeurs de u, v, et w 2 fois plus grandes que celles de Bloom e. a. puisque on écrit directement les équations pour l'ensemble des noyaux et non pour la moitié d'entre eux.)

Si nous écrivons au lieu de (38) la transformation :

$$\begin{aligned}
&M_x = M_x^* \cos \omega_1 t - \frac{1}{2}\frac{\gamma \hbar}{\alpha} Q_{yz}^* \sin \omega_1 t \\
&\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad (39)\\
&\frac{1}{2}\frac{\gamma \hbar}{\alpha} Q_{yz} = M_x^* \sin \omega_1 t + \frac{1}{2}\frac{\gamma \hbar}{\alpha} Q_{yz}^* \cos \omega_1 t
\end{aligned}$$

les quantités qui interviennent dans (37) s'interprètent simplement, comme des composantes du moment quadrupolaire et de l'aimantation :

$$\begin{aligned}
&\frac{dM_x^*}{dt} + (\omega_0 - \omega_1)\left(\frac{1}{2}\frac{\gamma \hbar}{\alpha} Q_{yz}^*\right) = 0 \\
&\frac{d}{dt}\left(\frac{1}{2}\frac{\gamma \hbar}{\alpha} Q_{yz}^*\right) - (\omega_0 - \omega_1)\, M_x^* \\
&\qquad + 3\frac{\gamma H_1}{2}\left(-\frac{1}{4}\frac{\gamma \hbar}{\alpha} Q_{zz}^*\right) = 0 \qquad (40)\\
&\frac{d}{dt}\left(-\frac{1}{4}\frac{\gamma \hbar}{\alpha} Q_{zz}^*\right) - \gamma \frac{H_1}{2}\left(\frac{1}{2}\frac{\gamma \hbar}{\alpha} Q_{yz}^*\right) = 0.
\end{aligned}$$

En portant dans ces équations la transformation (39), nous obtenons des équations dans le système fixe :

$$\begin{aligned}
&\frac{dM_x}{dt} + \omega_0\left(\frac{1}{2}\frac{\gamma \hbar}{\alpha} Q_{yz}\right) = 0 \\
&\frac{d}{dt}\left(\frac{1}{2}\frac{\gamma \hbar}{\alpha} Q_{yz}\right) - \omega_0 M_x + 3\gamma H_x\left(-\frac{1}{4}\frac{\gamma \hbar}{\alpha} Q_{zz}\right) = 0 \qquad (41)\\
&\frac{d}{dt}\left(-\frac{1}{4}\frac{\gamma \hbar}{\alpha} Q_{zz}\right) - \gamma H_x\left(\frac{1}{2}\frac{\gamma \hbar}{\alpha} Q_{yz}\right) = 0.
\end{aligned}$$

Mais, contrairement aux équations de Bloch ou aux équations (24-I-*bis*), valables pour des noyaux de spin 1, les équations (41) sont des équations approchées, obtenues en négligeant certains termes dans les équations (31).

5. **Résonance quadrupolaire de noyaux de spin $I = 5/2$.** — Pour obtenir les équations cherchées, on écrit les équations (17) pour $I = 5/2$; on effectue ensuite la transformation :

$$\begin{aligned}
Y_{1,\pm1} = {}& Y_{1,\pm1}^* \frac{1}{35}(9 + 16\cos \omega_1 t + 10 \cos 2\omega_1 t) \pm i Y_{2,\pm1}^* \frac{1}{28}(4 \sin \omega_1 t + 5 \sin 2\omega_1 t) \\
& + Y_{3,\pm1}^* \frac{1}{18\sqrt{15}}(-3 - 2\cos \omega_1 t + 5 \cos 2\omega_1 t) \pm i Y_{4,\pm1}^* \frac{1}{12\sqrt{14}}(-2 \sin \omega_1 t + \sin 2\omega_1 t) \\
& + Y_{5,\pm1}^* \frac{1}{12\sqrt{210}}(3 - 4\cos \omega_1 t + \cos 2\omega_1 t) \\
Y_{2,\pm1} = {}& \pm i Y_{1,\pm1}^* \frac{8}{35}(4 \sin \omega_1 t + 5 \sin 2\omega_1 t) + Y_{2,\pm1}^* \frac{1}{7}(2\cos \omega_1 t + 5\cos 2\omega_1 t) \\
& \pm i Y_{3,\pm1}^* \frac{2}{9\sqrt{15}}(-\sin \omega_1 t + 5 \sin 2\omega_1 t) + Y_{4,\pm1}^* \frac{1}{3\sqrt{14}}(-\cos \omega_1 t + \cos 2\omega_1 t) \\
& \pm i Y_{5,\pm1}^* \frac{1}{3\sqrt{210}}(-2 \sin \omega_1 t + \sin 2\omega_1 t) \\
Y_{3,\pm1} = {}& Y_{1,\pm1}^* \frac{24\sqrt{3}}{35\sqrt{5}}(-3 - 2\cos \omega_1 t + 5\cos 2\omega_1 t) \pm i Y_{2,\pm1}^* \frac{3\sqrt{3}}{7\sqrt{5}}(-\sin \omega_1 t + 5 \sin 2\omega_1 t) \\
& + Y_{3,\pm1}^* \frac{1}{15}(4 + \cos \omega_1 t + 10\cos 2\omega_1 t) \pm i Y_{4,\pm1}^* \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{70}}(\sin \omega_1 t + 2 \sin 2\omega_1 t) \\
& + Y_{5,\pm1}^* \frac{1}{5\sqrt{14}}(-2 + \cos \omega_1 t + \cos 2\omega_1 t) \\
Y_{4,\pm1} = {}& \pm i Y_{1,\pm1}^* \frac{48\sqrt{2}}{7\sqrt{7}}(-2 \sin \omega_1 t + \sin 2\omega_1 t) + Y_{2,\pm1}^* \frac{30\sqrt{2}}{7\sqrt{7}}(-\cos \omega_1 t + \cos 2\omega_1 t) \\
& \pm i Y_{3,\pm1}^* \frac{2\sqrt{10}}{3\sqrt{21}}(\sin \omega_1 t + 2\sin 2\omega_1 t) + Y_{4,\pm1}^* \frac{1}{7}(5\cos \omega_1 t + 2\cos 2\omega_1 t) \pm i Y_{5,\pm1}^* \frac{2}{7\sqrt{15}}(5 \sin \omega_1 t + \sin 2\omega_1 t)
\end{aligned}$$

(42)

$$Y_{5,\pm 1} = Y^*_{1,\pm 1}\frac{8\sqrt{30}}{7\sqrt{7}}(3 - 4\cos\omega_1 t + \cos 2\omega_1 t) \pm iY^*_{2,\pm 1}\frac{5\sqrt{30}}{7\sqrt{7}}(-2\sin\omega_1 t + \sin 2\omega_1 t)$$
$$+ Y^*_{3,\pm 1}\frac{10\sqrt{2}}{9\sqrt{7}}(-2 + \cos\omega_1 t + \cos 2\omega_1 t) \pm iY^*_{4,\pm 1}\frac{\sqrt{5}}{7\sqrt{3}}(5\sin\omega_1 t + \sin 2\omega_1 t)$$
$$+ Y^*_{5,\pm 1}\frac{1}{21}(10 + 10\cos\omega_1 t + \cos 2\omega_1 t)$$

$$Y_{2,\pm 2} = Y^*_{2,\pm 2}\frac{1}{14}(9\cos\omega_1 t + 5\cos 3\omega_1 t) \pm iY^*_{3,\pm 2}\frac{1}{9\sqrt{6}}(3\sin\omega_1 t + 5\sin 3\omega_1 t)$$
$$- Y^*_{4,\pm 2}\frac{1}{4\sqrt{7}}(\cos\omega_1 t - \cos 3\omega_1 t) \pm iY^*_{5,\pm 2}\frac{1}{6\sqrt{30}}(-3\sin\omega_1 t + \sin 3\omega_1 t)$$

$$Y_{3,\pm 2} = \pm iY^*_{2,\pm 2}\frac{3\sqrt{3}}{14\sqrt{2}}(3\sin\omega_1 t + 5\sin 3\omega_1 t) + Y^*_{3,\pm 2}\frac{1}{6}(\cos\omega_1 t + 5\cos 3\omega_1 t)$$
$$\pm iY^*_{4,\pm 2}\frac{\sqrt{3}}{4\sqrt{14}}(-\sin\omega_1 t + 3\sin 3\omega_1 t) + Y^*_{5,\pm 2}\frac{1}{4\sqrt{5}}(-\cos\omega_1 t + \cos 3\omega_1 t)$$

$$Y_{4,\pm 2} = Y^*_{2,\pm 2}\frac{45}{7\sqrt{7}}(-\cos\omega_1 t + \cos 3\omega_1 t) \pm iY^*_{3,\pm 2}\frac{5\sqrt{2}}{3\sqrt{21}}(-\sin\omega_1 t + 3\sin 3\omega_1 t)$$
$$+ Y^*_{4,\pm 2}\frac{1}{14}(5\cos\omega_1 t + 9\cos 3\omega_1 t) \pm iY^*_{5,\pm 2}\frac{1}{\sqrt{210}}(5\sin\omega_1 t + 3\sin 3\omega_1 t)$$

$$Y_{5,\pm 2} = \pm iY^*_{2,\pm 2}\frac{5\sqrt{15}}{7\sqrt{2}}(-3\sin\omega_1 t + \sin 3\omega_1 t) + Y^*_{3,\pm 2}\frac{5\sqrt{5}}{9}(-\cos\omega_1 t + \cos 3\omega_1 t)$$
$$\pm iY^*_{4,\pm 2}\frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{42}}(5\sin\omega_1 t + 3\sin 3\omega_1 t) + Y^*_{5,\pm 2}\frac{1}{6}(5\cos\omega_1 t + \cos 3\omega_1 t)$$

$$Y_{3,\pm 3} = Y^*_{3,\pm 3}\frac{1}{9}(5\cos 3\omega_1 t + 4) \pm iY^*_{4,\pm 3}\frac{1}{2\sqrt{2}}\sin 3\omega_1 t + Y^*_{5,\pm 3}\frac{1}{3\sqrt{5}}(-1 + \cos 3\omega_1 t)$$

$$Y_{4,\pm 3} = \pm iY^*_{3,\pm 3}\frac{10\sqrt{2}}{9}\sin 3\omega_1 t + Y^*_{4,\pm 3}\cos 3\omega_1 t \pm iY^*_{5,\pm 3}\frac{2\sqrt{2}}{3\sqrt{5}}\sin 3\omega_1 t$$

$$Y_{5,\pm 3} = Y^*_{3,\pm 3}\frac{20\sqrt{5}}{27}(-1 + \cos 3\omega_1 t) \pm iY^*_{4,\pm 3}\frac{\sqrt{10}}{3}\sin 3\omega_1 t + Y^*_{5,\pm 3}\frac{1}{9}(4\cos 3\omega_1 t + 5)$$

$$Y_{4,\pm 4} = Y^*_{4,\pm 4}\cos 2\omega_1 t \pm iY^*_{5,\pm 4}\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{5}}\sin 2\omega_1 t$$

$$Y_{5,\pm 4} = \pm i\, Y^*_{4,\pm 4}\frac{\sqrt{5}}{\sqrt{2}}\sin 2\omega_1 t + Y^*_{5,\pm 4}\cos 2\omega_1 t$$

$Y_{k\mu} = Y^*_{k\mu}$ pour $\mu = 0$ et ± 5.

Pour écrire les équations transformées, on posera :

$$\begin{aligned}
u &= \frac{16}{35}N\gamma\hbar\left(I^*_{11} - \frac{7\sqrt{15}}{432}I^*_{31} - \frac{\sqrt{210}}{288}I^*_{51}\right) & u' &= \frac{2}{7}N\gamma\hbar\left(I^*_{11} + \frac{7\sqrt{15}}{108}I^*_{31} + \frac{\sqrt{210}}{720}I^*_{51}\right)\\
u'' &= \frac{9}{35}N\gamma\hbar\left(I^*_{11} - \frac{7\sqrt{15}}{162}I^*_{31} + \frac{\sqrt{210}}{216}I^*_{51}\right) & b &= \frac{\sqrt{2}}{72}N\gamma\hbar K^*_{43}\\
v &= \frac{1}{7}N\gamma\hbar\left(K^*_{21} - \frac{\sqrt{14}}{12}K^*_{41}\right) & v' &= \frac{5}{28}N\gamma\hbar\left(K^*_{21} + \frac{\sqrt{14}}{30}K^*_{41}\right)\\
w &= -\frac{\sqrt{6}}{112}N\gamma\hbar\left(Y^*_{20} - \frac{\sqrt{105}}{18}Y^*_{40}\right) & w' &= -\frac{\sqrt{6}}{56}N\gamma\hbar\left(Y^*_{20} + \frac{\sqrt{105}}{45}Y^*_{40}\right) \qquad (43)\\
x &= \frac{5}{224}N\gamma\hbar\left(I^*_{22} + \frac{\sqrt{7}}{10}I^*_{42}\right) & x' &= \frac{9}{224}N\gamma\hbar\left(I^*_{22} - \frac{\sqrt{7}}{18}I^*_{42}\right)\\
y &= \frac{5\sqrt{6}}{864}N\gamma\hbar\left(K^*_{32} + \frac{3\sqrt{5}}{50}K^*_{52}\right) & y' &= \frac{\sqrt{6}}{288}N\gamma\hbar\left(K^*_{32} - \frac{3\sqrt{5}}{10}K^*_{52}\right)\\
a &= \frac{5}{9}N\gamma\hbar\left(I^*_{33} + \frac{3\sqrt{5}}{25}I^*_{53}\right) & a' &= \frac{8}{9}N\gamma\hbar\left(I^*_{33} - \frac{3\sqrt{5}}{20}I^*_{53}\right).
\end{aligned}$$

Le sous-système utile s'écrit avec ces notations :

$$\frac{du}{dt} = -(\omega_0 - \omega_1)\, v - 8\gamma H_x(w \sin \omega_1 t + x \sin 2\omega_1 t - y' + y \cos 2\omega_1 t)$$

$$\frac{dv}{dt} = (\omega_0 - \omega_1)\, u - 8\gamma H_x(w \cos \omega_1 t - x \cos 2\omega_1 t + x' + y \sin 2\omega_1 t)$$

$$\frac{dw}{dt} = \frac{1}{2}\gamma H_x(2u \sin \omega_1 t - u' \sin 2\omega_1 t + 2v \cos \omega_1 t - v' \cos 2\omega_1 t)$$

$$\frac{du'}{dt} = -(2\omega_0 - 2\omega_1)\, v' - \gamma H_x(5w' \sin 2\omega_1 t - 8x \sin \omega_1 t - 8y \cos \omega_1 t)$$

$$\frac{dv'}{dt} = (2\omega_0 - 2\omega_1)\, u' - \gamma H_x(5w' \cos 2\omega_1 t + 8x \cos \omega_1 t - 8y \sin \omega_1 t)$$

$$\frac{dw'}{dt} = \frac{1}{8}\gamma H_x(-u \sin \omega_1 t + 8u' \sin 2\omega_1 t - 4v \cos \omega_1 t + 8v' \cos 2\omega_1 t) \tag{44}$$

$$\frac{dx}{dt} = -(3\omega_0 - 3\omega_1)\, y - \frac{1}{32}\gamma H_x(8u' \sin \omega_1 t - 5u \sin 2\omega_1 t - 8v' \cos \omega_1 t + 5v \cos 2\omega_1 t - 5b)$$

$$\frac{dy}{dt} = (3\omega_0 - 3\omega_1)\, x - \frac{1}{32}\gamma H_x(8u' \cos \omega_1 t - 5u \cos 2\omega_1 t + 8v' \sin \omega_1 t - 5v \sin 2\omega_1 t + a)$$

$$\frac{dx'}{dt} = -(\omega_0 - \omega_1)\, y' + \frac{1}{32}\gamma H_x(16u'' \sin \omega_1 t + 9v - 18b \cos 2\omega_1 t - a \sin 2\omega_1 t - a' \sin \omega_1 t)$$

$$\frac{dy'}{dt} = (\omega_0 - \omega_1)\, x' + \frac{1}{32}\gamma H_x(16u'' \cos \omega_1 t - 9u - 18b \sin 2\omega_1 t + a \cos 2\omega_1 t - a' \cos \omega_1 t).$$

(On a omis les quatre dernières équations, qui ne seront pas utiles.) ($\omega_0 = 2\Omega_0$ est la plus petite des deux fréquences de résonance, l'autre est $2\omega_0$.)

Si on excite la transition $\left(\pm\frac{1}{2}, \pm\frac{3}{2}\right)$ avec un champ alternatif

$$H_x = H_1 \cos \omega_1 t, \qquad H_y = H_z = 0 \tag{45}$$

et que l'on remplace, comme précédemment, les termes rapidement variables par leur valeur moyenne, (44) se décompose à son tour en plusieurs sous-systèmes, dont nous n'écrirons que le premier :

$$\begin{aligned} &\frac{du}{dt} + (\omega_0 - \omega_1)\, v = 0 \\ &\frac{dv}{dt} - (\omega_0 - \omega_1)\, u + 8\gamma \frac{H_1}{2} w = 0 \\ &\frac{dw}{dt} - \gamma \frac{H_1}{2} v = 0 \\ &\frac{dw'}{dt} + \frac{1}{2}\gamma \frac{H_1}{2} v = 0. \end{aligned} \tag{46}$$

D'autre part, il résulte de la transformation (42) que

$$M_x = u \cos \omega_1 t - v \sin \omega_1 t + u' \cos 2\omega_1 t - v' \sin 2\omega_1 t + u'' \tag{47}$$

$$\frac{1}{2}\frac{\gamma \hbar}{\alpha} Q_{yz} = u \sin \omega_1 t + v \cos \omega_1 t + 2u' \sin 2\omega_1 t + 2v' \cos 2\omega_1 t.$$

Or u', v' et u'' restent nulles au cours du mouvement. Nous pouvons donc remplacer la transformation (47) par (39), et écrire les équations (46) sous la forme :

$$\frac{dM_x^*}{dt} + (\omega_0 - \omega_1)\left(\frac{1}{2}\frac{\gamma \hbar}{\alpha} Q_{yz}^*\right) = 0$$

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{1}{2}\frac{\gamma \hbar}{\alpha} Q_{yz}^*\right) - (\omega_0 - \omega_1)\, M_x^* + 8\frac{\gamma H_1}{2}\left[-\frac{1}{4}\frac{\gamma \hbar}{\alpha}\left(Q_{zz}^* - \frac{25}{28} Q_{zz}^*(0)\right)\right] = 0 \tag{48}$$

$$\frac{d}{dt}\left[-\frac{1}{4}\frac{\gamma \hbar}{\alpha}\left(Q_{zz}^* - \frac{25}{28} Q_{zz}^*(0)\right)\right] - \frac{\gamma H_1}{2}\left(\frac{1}{2}\frac{\gamma \hbar}{\alpha} Q_{yz}^*\right) = 0.$$

Si on excite la transition $\left(\pm\frac{3}{2}, \pm\frac{5}{2}\right)$ avec un champ alternatif

$$H_x = H_1 \cos 2\omega_1 t, \qquad H_y = H_z = 0 \tag{49}$$

on obtient de même quatre équations utiles :

$$\begin{aligned} &\frac{du'}{dt} + (2\omega_0 - 2\omega_1)\, v' = 0 \\ &\frac{dv'}{dt} - (2\omega_0 - 2\omega_1)\, u' + 5\gamma \frac{H_1}{2} w' = 0 \\ &\frac{dw'}{dt} - \gamma \frac{H_1}{2} v' = 0 \\ &\frac{dw}{dt} + \frac{1}{2}\gamma \frac{H_1}{2} v' = 0 \end{aligned} \tag{50}$$

u, v et u'' restent nulles au cours du mouvement

donc la transformation (47) peut être remplacée par :

$$M_x = M_x^* \cos 2\omega_1 t - \frac{1}{4}\frac{\gamma \hbar}{\alpha} Q_{yz}^* \sin 2\omega_1 t \qquad (51)$$

$$\frac{1}{4}\frac{\gamma \hbar}{\alpha} Q_{yz} = M_x^* \sin 2\omega_1 t + \frac{1}{4}\frac{\gamma \hbar}{\alpha} Q_{yz}^* \cos 2\omega_1 t$$

et les équations (50) s'écrivent ;

$$\frac{\mathrm{d}M_x^*}{\mathrm{d}t} + (2\omega_0 - 2\omega_1)\left(\frac{1}{4}\frac{\gamma \hbar}{\alpha} Q_{yz}^*\right) = 0$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{1}{4}\frac{\gamma \hbar}{\alpha} Q_{yz}^*\right) - (2\omega_0 - 2\omega_1) M_x^* + 5\gamma\frac{H_1}{2}\left[-\frac{1}{8}\frac{\gamma \hbar}{\alpha}\left(Q_{zz} - \frac{4}{7} Q_{zz}(0)\right)\right] = 0 \qquad (52)$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left[-\frac{1}{8}\frac{\gamma \hbar}{\alpha}\left(Q_{zz} - \frac{4}{7} Q_{zz}(0)\right)\right] - \frac{\gamma H_1}{2}\left(\frac{1}{4}\frac{\gamma \hbar}{\alpha} Q_{yz}^*\right) = 0.$$

6. **Interprétation des équations.** — Les équations (approchées) de la résonance quadrupolaire sont de la forme :

$$\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}t} + (\omega_0' - \omega_1')\, v = 0$$

$$\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t} - (\omega_0' - \omega_1')\, u + \zeta\gamma\frac{H_1}{2} w = 0 \qquad (53)$$

$$\frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}t} - \gamma\frac{H_1}{2} v = 0.$$

La signification physique des symboles est donnée dans le tableau I, ainsi que la valeur de ζ. ω'_0 est la fréquence de résonance, ω'_1 la fréquence du champ alternatif.

TABLEAU I

Spin	Transition	u	v	w	ζ
1		M_x^*	$\frac{\gamma \hbar}{\alpha} Q_{yz}^*$	$-\frac{1}{2}\frac{\gamma \hbar}{\alpha}\left[Q_{zz} - \frac{1}{4} Q_{zz}(0)\right]$	4
$\frac{3}{2}$		M_x^*	$\frac{1}{2}\frac{\gamma \hbar}{\alpha} Q_{yz}^*$	$-\frac{1}{4}\frac{\gamma \hbar}{\alpha} Q_{zz}$	3
$\frac{5}{2}$	$\left(\pm\frac{1}{2}, \pm\frac{3}{2}\right)$	M_x^*	$\frac{1}{2}\frac{\gamma \hbar}{\alpha} Q_{yz}^*$	$-\frac{1}{4}\frac{\gamma \hbar}{\alpha}\left[Q_{zz} - \frac{25}{28} Q_{zz}(0)\right]$	8
$\frac{5}{2}$	$\left(\pm\frac{3}{2}, \pm\frac{5}{2}\right)$	M_x^*	$\frac{1}{4}\frac{\gamma \hbar}{\alpha} Q_{yz}^*$	$-\frac{1}{8}\frac{\gamma \hbar}{\alpha}\left[Q_{zz} - \frac{4}{7} Q_{zz}(0)\right]$	5

Le signal d'induction est :

$$M_x = u \cos \omega_1' t - v \sin \omega_1' t \quad M_y = M_z = 0. \qquad (54)$$

Il est donc parallèle au champ alternatif [1], contrairement à ce qui se passe en résonance magnétique.

L'intégrale du système (53) qui correspond aux conditions initiales : $u = 0$, $v = 0$, $w = w(0)$ (système de noyaux en équilibre thermique à l'instant initial), est :

$$u = w(0)\frac{\zeta\left(\frac{\gamma H_1}{2}\right)(\omega_0' - \omega_1')}{\omega_p^2}(1 - \cos \omega_p t)$$

$$v = -w(0)\frac{\zeta\left(\frac{\gamma H_1}{2}\right)}{\omega_p}\sin \omega_p t \qquad (55)$$

$$w = w(0)\frac{\zeta\left(\frac{\gamma H_1}{2}\right)^2 \cos \omega_p t + (\omega_0' - \omega_1')^2}{\omega_p^2}$$

où

$$\omega_p^2 = (\omega_0' - \omega_1')^2 + \zeta\left(\frac{\gamma H_1}{2}\right)^2. \qquad (56)$$

En particulier, à la résonance,

$$M_x = -v \sin \omega_0' t = w(0)\sqrt{\zeta} \sin \omega_p t \sin \omega_0' t. \qquad (57)$$

Calculons l'amplitude du signal d'induction (57) à la résonance. $w(0)$ est proportionnel à $Q_{zz}(0)$ (tableau I), et $Q_{zz}(0)$ est donné en fonction du gradient de champ q par

$$Q_{zz}(0) = -\beta q \qquad (58)$$

où β est la susceptibilité quadrupolaire. Celle-ci se calcule par la même méthode que la susceptibilité paramagnétique ; on obtient :

$$\beta = \frac{4N\alpha^2}{45\,kT}\left(I + \frac{3}{2}\right)(I + 1)\, I\left(I - \frac{1}{2}\right). \qquad (59)$$

Nous exprimerons l'amplitude du signal d'induction à la résonance en calculant son rapport à l'amplitude du signal d'induction en résonance magnétique à la même fréquence. Le résultat est donné par le tableau II.

Les résultats obtenus permettent aussi de trouver l'effet produit par une impulsion de champ alternatif (méthode d'écho). Pour calculer les populations des niveaux il suffit de connaître Q_{zz} (et aussi, pour $I = 5/2$, Y_{40}). En particulier, à la résonance, on voit qu'une impulsion de durée π/ω_p (« impulsion de 180° ») change le signe de w ; ce qui permet, en se reportant au tableau I, de calculer la valeur de Q_{zz} après cette impulsion.

TABLEAU II

Spin	Transition	Rapport de l'amplitude du signal d'induction a celle du signal d'induction en résonance magnétique a la même fréquence
1		$\frac{1}{2}$
$\frac{3}{2}$		$\frac{\sqrt{3}}{5} = 0{,}35$
$\frac{5}{2}$	$\left(\pm\frac{1}{2}, \pm\frac{3}{2}\right)$	$\frac{4\sqrt{2}}{35} = 0{,}16$
$\frac{5}{2}$	$\left(\pm\frac{3}{2}, \pm\frac{5}{2}\right)$	$\frac{2\sqrt{5}}{35} = 0{,}13$

7. Conclusion. — On peut se demander si la méthode par laquelle nous avons obtenu les équations de la résonance quadrupolaire n'est pas trop compliquée, et s'il n'aurait pas suffi de partir des équations de Bloom, Hahn et Herzog et d'interpréter physiquement les quantités qui y figurent. On aurait sans doute pu obtenir ainsi le tableau I, du moins pour les valeurs demi-entières du spin. Mais la méthode que nous avons utilisée permet d'obtenir en plus les résultats suivants :

1) Les équations (53) sont des équations approchées, valables lorsque γH_1 est suffisamment petit. Si on tient compte de l'ensemble des termes, on n'est pas seulement amené à rétablir dans les coefficients des équations (53) les termes rapidement variables. On doit aussi (du moins pour $I > 1$) introduire de nouvelles grandeurs et de nouvelles équations. C'est ce qui explique que les équations (53) ne permettent pas de calculer l'effet Bloch-Siegert lorsqu'il y a plusieurs fréquences de résonance (pour $I = 5/2$) [13].

2) La relaxation, elle aussi, peut avoir pour effet d'introduire des termes nouveaux et de nouvelles équations. La relaxation spin-milieu, par exemple, pour des noyaux de spin $5/2$, se traduit [5] par un terme dans le second membre de la troisième équation (46) qui est une combinaison de w et w' ; on ne peut donc plus éliminer la quatrième équation.

3) Enfin, les équations obtenues permettent l'étude de l'effet Zeeman en résonance quadrupolaire. L'existence d'un champ permanent rompt les symétries qui avaient permis de réduire le système initial à trois équations ; le sous-système qui contient les quantités Y_{10}, Y_{30}, etc..., fournit lui aussi des équations utiles, et celles-ci deviennent par conséquent beaucoup plus nombreuses.

Manuscrit reçu le 7 mai 1958.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Kastler (A.), *Experientia*, 1952, **8**, 1.
[2] Bloom (M.), Hahn (E.) et Herzog (B.), *Phys. Rev.* 1955, **97**, 1699.
[3] Lurcat (F.), Colloque Ampère 1957, *Archives des sciences*, 1957, **10**, fasc. spécial.
[4] Lurcat (F.), *C. R. Acad. Sc.*, 1954, **238**, 1386.
[5] Lurcat (F.), *Thèse*, Paris, 1956.
[6] Wangsness (R.) et Bloch (F.), *Phys. Rev.*, 1953, **89**, 728.
[7] Rosenfeld (L.), *Théorie des électrons*, Hermann, 1951, p. 22.
[8] Racah (G.), *Phys. Rev.*, 1942, **62**, 437.
[9] Elliott (J.) et Lane (A.), *Hand. Physik*, 1957, **39**, 390 sq.
[10] Bloch (F.), *Phys. Rev.*, 1946, **70**, 460.
[11] Ayant (Y.), *Théorie de la résonance quadrupolaire*, in : P. Grivet e. a., *La résonance paramagnétique nucléaire*, C. N. R. S., 1955.
[12] Bloch (F.) et Siegert (A.), *Phys. Rev.*, 1940, **57**, 522.
[13] Lurcat (F.), *J. Physique Rad.* (à paraître).

LA FUSION INDUSTRIELLE EST-ELLE POUR DEMAIN ?

Par G. VENDRYES,
Centre d'études nucléaires du C. E. A., Saclay.

Résumé. — Cet article reproduit une conférence donnée à Paris, le 17 avril 1958, dans le cadre de l'exposition de la Société française de Physique. Il expose les principes fondamentaux sur lesquels repose la possibilité de produire de l'énergie par fusion et développe plus en détail les perspectives offertes par l'utilisation du phénomène de striction.

Abstract. — This paper reproduces a lecture given in Paris, on April 17th 1958, during the French Physical Society Exhibition. Therein are developed the basic principles which underlie the possible use of fusion for producing power. The approach making use of the pinch effect is discussed in some detail.

Depuis quelques années, un intérêt considérable est accordé aux perspectives offertes par l'énergie thermonucléaire. Si cette conquête s'impose à nous pour d'impérieuses raisons pratiques, elle constitue en même temps une passionnante aventure scientifique et ouvre un nouveau chapitre de la physique que M. Perrin qualifiait récemment d'astrophysique expérimentale. Il s'agit bien, en effet, de reconstituer sur un petit coin de notre terre des conditions analogues à celles qui règnent dans les étoiles et d'adapter à notre usage les sources où elles puisent l'énergie qu'elles rayonnent.

Les possiblités du deutérium. — Dans cette entreprise ambitieuse, le seul avantage dont nous disposions est d'avoir, dans une certaine mesure, le choix des armes. Pour toute une série de raisons, notre combustible sera l'hydrogène ou plus précisément un isotope rare de l'hydrogène, le deutérium Les réactions nucléaires auxquelles nous ferons appel sont indiquées sur le tableau I ; elles sont connues depuis un quart de siècle.

Cette série de réactions représente finalement la formation d'un noyau d'hélium 4 par fusion de deux noyaux de deutérium ; cette construction s'opère en plusieurs temps et donne naissance à des noyaux intermédiaires.

Dans cette filiation, la réaction fondamentale est la première, qui présente l'avantage d'utiliser uniquement un élément stable, existant dans la nature. Elle peut s'opérer selon deux voies différentes, dont les probabilités sont comparables.

Les deux autres réactions, qui utilisent les sous-produits de la première — d'une façon grossièrement analogue à ce qui se passe dans une pile à fission, où l'on brûle le plutonium après l'avoir formé — sont très importantes aussi.

La réaction d + t doit son intérêt à sa section efficace exceptionnellement élevée, qui la rend plus aisée à produire que la réaction du deutérium sur lui-même. Elle peut donc, dans une première phase, faciliter le démarrage d'une production d'énergie de fusion à partir de tritium produit artificiellement. De toute façon, lorsqu'on saura

TABLEAU I

Réactions de fusion

d + d →	p 3 MeV	+ t 1 MeV	→ 3,6 MeV dont	$\frac{1}{3}$ sous forme de neutrons
	n 2,4 MeV	+ ^{3}He 0,8 MeV		$\frac{2}{3}$ sous forme de particules chargées
d + t →	n 14,1 MeV	+ ^{4}He 3,6 MeV	→ 17,7 MeV dont	$\frac{4}{5}$ sous forme de neutrons $\frac{1}{5}$ sous forme de particules chargées
d + He^3 →	p 14,7 MeV	+ ^{4}He 3,6 MeV	→ 18,3 MeV, entièrement sous forme de particules chargées	

utiliser la réaction d + d, on brûlera le tritium au fur et à mesure de sa production et bénéficiera d'un appoint énergétique très important.

Quant à la dernière réaction d + ^{3}He, elle présente l'inconvénient d'une section efficace plus faible, due à la double charge du noyau d'hélium, mais par contre a le gros intérêt de dégager une énergie très élevée, et ce entièrement sous forme de particules chargées qui peuvent donc être conservées dans le milieu réactionnel et contribuer à l'entretien de son énergie interne.

La consommation intégrale d'un kilogramme de deutérium par la réaction d + d seule dégagerait 24 millions de kWh, production qui se trouve être équivalente à ce que donnerait la consommation intégrale d'un kilogramme d'uranium ou de plutonium par fission, et qui est environ 3 millions de fois supérieure à l'énergie fournie par la combustion complète d'un kilogramme de bon charbon.

Si nous tenons compte de la réutilisation du tritium formé, ce qui est légitime, un kilogramme de deutérium peut donner 67 millions de kWh et une centaine si le ^{3}He est également consommé.

On peut difficilement rêver d'une meilleure source d'énergie. Si nous songeons à l'immense réservoir que constituent les océans, nous trouvons là de quoi assurer les besoins de la planète pendant des millions d'années.

Conditions à satisfaire. — Actuellement, la seule possibilité qui soit sérieusement envisagée pour libérer à grande échelle cette énergie de fusion consiste à porter le gaz deutérium à une température très élevée, de telle sorte que l'énergie d'agitation thermique des noyaux devienne d'un ordre de grandeur suffisant pour leur permettre, lors de leurs rencontres, de surmonter les forces de répulsion électrostatique et de donner lieu aux réactions nucléaires attendues.

Divers procédés, certains fort subtils, ont été proposés qui auraient éventuellement permis d'utiliser industriellement les réactions de fusion à la température ordinaire. Je mentionnerai seulement l'idée, émise voilà quelque temps, de provoquer des réactions en chaîne de fusion en utilisant comme catalyseurs, comme véhicules de la réaction, des mésons μ négatifs de même que les neutrons propagent les réactions de fission dans une pile à uranium. Les espoirs un moment éveillés par cette fusion froide se sont avérés non fondés, non pas tant pour des raisons de principe, que pour des questions d'ordre de grandeur. D'autres formules, reposant par exemple sur l'emploi d'accélérateurs, se heurtent à des objections semblables.

Sans qu'on puisse totalement exclure l'existence d'un raccourci, il est clair actuellement que le chemin aboutissant à la domestication de l'énergie de fusion nous emmène d'abord vers la quête des températures très élevées.

Pour fixer les idées, nous allons partir d'une certaine quantité de deutérium pur à la température ordinaire et à basse pression, égale par exemple au dix millième de la pression atmosphérique — ce qui correspond à un nombre de noyaux de deutérium de l'ordre de 5.10^{15} par cm^3 — et nous supposons que nous chauffons ce gaz à volume constant sans nous soucier pour le moment des problèmes posés par cette opération. Quelle sera la succession des phénomènes observés ?

Vers 5 000 °C, les molécules vont être disloquées en atomes, puis bien avant que le cap des 100 000 °C soit atteint, les atomes de deutérium vont être dissociés en leurs constituants, noyaux et électrons, le gaz complètement ionisé constitue alors ce qu'il est convenu d'appeler un plasma. Nous continuons à chauffer. C'est seulement une fois que le million de degrés est dépassé que des appareils très sensibles peuvent permettre de détecter les rares neutrons attestant que des réactions de fusion commencent à se produire au cours de collisions exceptionnelles entre noyaux de deutérium. Lorsque la température augmente, le taux de réactions thermonucléaires croît très vite, la puissance dégagée aussi. A 100 millions de degrés, elle atteint 10 watts par cm^3, tandis que la pression exercée par le plasma dépasse 100 atmosphères. Nous ne sommes toutefois pas encore arrivés au but car, dans de telles conditions, l'énergie qui s'échappe du plasma sous forme de rayonnement électromagnétique, dû surtout au freinage des électrons dans le champ des noyaux, excède encore l'énergie produite par les réactions de fusion. Il s'ensuit qu'à moins d'un apport continu d'énergie extérieure, la température du milieu ne peut que décroître et le dégagement d'énergie par fusion s'éteindre progressivement.

C'est seulement lorsque la température atteint 400 millions de degrés que l'énergie produite par fusion devient supérieure à celle qui est rayonnée ; à condition qu'aucune autre cause de pertes n'intervienne, le dégagement d'énergie peut alors s'entretenir de lui-même, comme dans une combustion chimique ordinaire. Il est même vraisemblable qu'un effort supplémentaire sera nécessaire pour compenser d'autres causes de pertes, par conduction notamment, et que la température de fonctionnement devra se tenir plutôt aux environs du milliard de degrés, auquel cas la contribution de la réaction d + ^{3}He deviendra essentielle. Dans ces dernières conditions, la pression de notre plasma atteindra 1 000 atmosphères et la puissance dégagée 500 watts par cm^3.

Une analyse de ce genre montre que les principaux paramètres physiques de fonctionnement d'un milieu thermonucléaire au deutérium pratiquement utilisable ne peuvent s'écarter d'une gamme de valeurs relativement étroite. Comme nous venons de le voir, la température à atteindre doit dépasser un seuil critique de quelques centaines de millions de degrés. Quant à la densité du milieu,

nous ne pouvons la prendre très différente de celle du précédent exemple (soit 10^{15} à 10^{16} noyaux par cm^3) sans tomber dans des ordres de grandeur inadmissibles pour la puissance produite ou la pression à contrebalancer.

Dans ces conditions, le temps nécessaire à la consommation d'une fraction notable du deutérium présent est de l'ordre d'une dizaine de secondes. Il n'est pas inutile de signaler que la trajectoire parcourue pendant ce temps dans le plasma par un noyau individuel a une longueur comparable à celle de la circonférence terrestre.

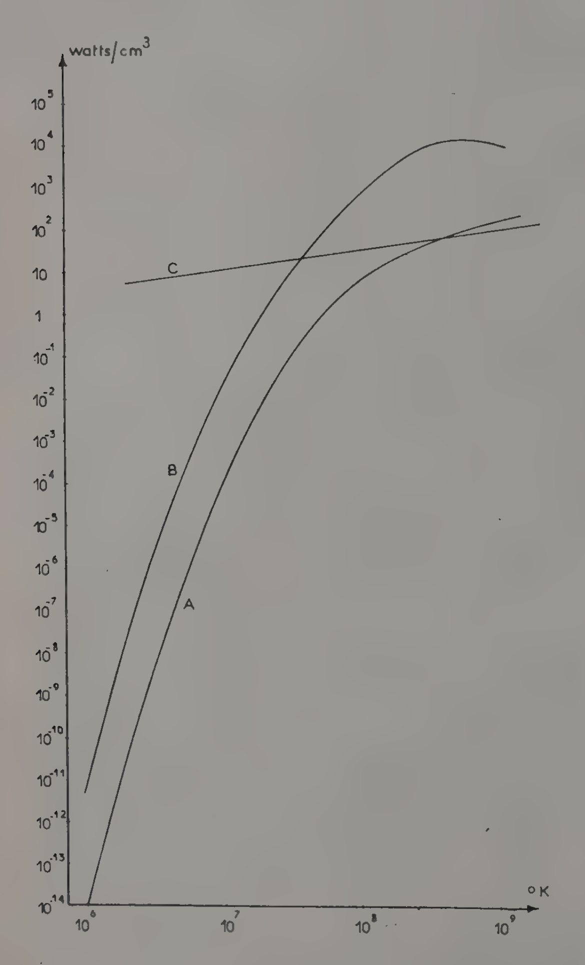


Fig. 1. — La courbe A représente la puissance produite par fusion en fonction de la température dans un plasma constitué uniquement de deutérium et contenant 5.10^{15} noyaux par cm^3.

La courbe B représente la même grandeur dans le cas d'un plasma contenant par cm^3 $2,5.10^{15}$ noyaux de deutérium et $2,5.10^{15}$ noyaux de tritium.

Enfin la courbe C représente la puissance qui s'échappe sous forme de rayonnement électromagnétique d'un plasma hydrogéné complètement ionisé contenant 5.10^{15} noyaux par cm^3.

Les ordonnées de ces courbes sont toutes trois proportionnelles au carré de la densité des noyaux dans le plasma ; aussi les températures critiques pour lesquelles les courbes A et B coupent la courbe C sont-elles indépendantes de cette densité.

Dans le cas où nous utiliserions comme combustible un mélange à parts égales de deutérium et de tritium, les conditions seraient un peu moins sévères. La température critique est alors seulement de 50 millions de degrés. A titre indicatif, un plasma contenant 5.10^{14} noyaux de deutérium et 5.10^{14} noyaux de tritium par cm^3, porté à 400 millions de degrés, exercerait une pression de 100 atmosphères, dégagerait une puissance de 500 watts par cm^3 et se consumerait en un temps de l'ordre de la seconde.

Pour atteindre les objectifs qui viennent d'être précisés, deux problèmes fondamentaux sont à résoudre. Il faut trouver les moyens de porter le plasma aux hautes températures requises, il faut aussi le confiner, c'est-à-dire l'isoler des parois du récipient qui l'enferme. Ces deux problèmes sont intimement liés, car on doit les résoudre simultanément, et en faisant appel aux mêmes propriétés physiques du plasma. Pour la clarté de la présentation, il est bon de les évoquer successivement.

Le problème du chauffage. — Pour porter à un milliard de degrés un litre de deutérium se trouvant initialement à la température ordinaire, sous une pression égale au dix millième de la pression atmosphérique, il faut lui fournir une énergie équivalente à la quantité de chaleur qui est nécessaire pour chauffer de 50 °C un litre d'eau. Une telle énergie est sans doute modeste, en valeur absolue ; elle représente néanmoins une fraction non négligeable (quelques pour cent) de l'énergie maximum qu'il serait possible d'extraire par réactions de fusion du plasma chaud, dans le cas extrême où l'on parviendrait à consommer ainsi l'intégralité du deutérium et de ses dérivés, tritium et hélium 3.

En réalité, il nous faudra mettre en œuvre une énergie nettement plus importante afin de compenser, pendant tout le temps que durera le chauffage, les pertes — principalement les pertes par rayonnement —. Nous avons, en quelque sorte, à remplir à ras bord un tonneau qui fuit. On conçoit que, pour y parvenir, il faille opérer aussi vite que possible. Dans le cas de notre plasma, cela signifie que nous devrons utiliser pour le chauffer une puissance très grande. Pour traverser la région située en dessous de 100 000 °C, où le gaz incomplètement ionisé rayonne énormément et présente une capacité calorifique élevée, la puissance à mettre en œuvre devra même atteindre pendant de brefs instant, des valeurs considérables.

En soi, le problème du chauffage ne devrait pas soulever de difficultés d'ordre fondamental. On sait que la chaleur est la forme la moins noble de

l'énergie, celle en laquelle toutes les autres ont une tendance spontanée à se transformer, la difficulté à laquelle on se heurte dans la plupart des cas, étant justement d'éviter ou de limiter ces transformations. Ici nous nous trouvons au contraire avoir à les favoriser.

L'un des principaux parmi les processus irréversibles est l'effet Joule et c'est effectivement lui qu'on met à profit dans les dispositifs actuellement étudiés, en faisant circuler dans le plasma un courant électrique intense. Toutefois, la résistivité d'un plasma hydrogéné complètement ionisé décroît selon une loi en $T^{-3/2}$ lorsque la température augmente, devenant inférieure à celle du cuivre au delà de 30 millions de degrés. De plus, ce sont essentiellement les électrons qui transportent le courant et qui transfèrent ensuite aux ions, par des chocs, l'énergie que le champ électrique leur a communiquée. Or ce sont les ions que nous désirons chauffer ; nous sommes donc là dans des conditions relativement défavorables et qui le deviennent de plus en plus au fur et à mesure que la température s'élève et que le transfert d'énergie des électrons aux ions se ralentit sans cesse. En conclusion, l'effet Joule sera surtout efficace pendant les premières phases du chauffage, très intéressant notamment pour passer le cap des 100 000 °C.

Un autre procédé bien connu pour élever la température d'un gaz consiste à le comprimer. Il est également utilisable pour chauffer un plasma, la compression étant alors provoquée par les efforts électro-dynamiques s'exerçant sur les courants présents dans le plasma. Si ces compressions sont assez brutales, elles donnent naissance à de véritables ondes de choc d'autant plus efficaces pour le but que nous poursuivons qu'elles augmentent l'énergie cinétique des ions de préférence à celle des électrons. L'application répétée de compressions irréversibles, en cumulant leurs effets, offre ainsi un puissant moyen de chauffage.

Il en est d'autres encore susceptibles de prendre le relais de l'effet Joule aux températures élevées, et qui reposent, sous une forme ou une autre, sur la transformation d'énergie électromagnétique en chaleur dans le plasma.

Il est toutefois un dernier procédé que je voudrais mentionner car il est très différent de tous les autres et peut éventuellement apporter une solution nouvelle au problème du chauffage. Il consiste à alimenter directement le milieu réactionnel en noyaux et électrons accélérés sous quelques dizaines de milliers de volts, issus de sources d'ions à forte intensité. Le plasma chaud se constitue par simple brassage de ces particules, au cours duquel leur énergie moyenne demeure inchangée. La formule est élégante mais les intensités requises dépassent ce que peuvent donner les sources d'ions actuelles.

Le problème du confinement. — L'autre problème fondamental que nous avons à résoudre est celui du confinement. Comment inventer un récipient qui contienne le plasma à des pressions et à des températures aussi élevées ? Il est bien évident qu'aucune paroi matérielle ne peut supporter des températures dépassant quelques centaines de degrés. Il faut donc trouver les moyens d'établir un gradient de températures considérable entre le cœur du plasma et la surface interne du récipient qui le renferme.

Une formule possible, sur le papier, consisterait à construire une grande sphère métallique, à la remplir entièrement de gaz, à en porter le centre aux températures nécessaires à la fusion et à y établir un régime tel que l'énergie dégagée dans la région centrale soit évacuée principalement par conduction à travers des couches gazeuses de plus en plus froides jusqu'à la paroi maintenue à la température ordinaire. Le calcul d'un tel engin méritait d'être effectué, mais ses conclusions en condamnent la réalisation pratique, même dans le cas estimé le plus favorable où l'on envisage d'utiliser comme combustible un mélange de deutérium-tritium sous une pression de 1 000 atmosphères. La conductibilité thermique extrêmement grande du plasma chaud obligerait en effet à donner à cette étoile miniature un rayon de 1 kilomètre tandis que la puissance produite dépasserait 10^{17} watts.

Il faut donc admettre que dans tout appareil réalisable à l'échelle terrestre, le plasma sera pratiquement isotherme, et devra être strictement maintenu hors de tout contact avec les parois du récipient. Il y a lieu de préciser que cette exigence vise beaucoup plus à protéger le plasma que la paroi. En cas de contact entre eux, la paroi s'échaufferait modérément, alors que le refroidissement du plasma serait considérable, à cause des pertes par conduction et également par suite de la pollution du gaz par des particules de numéro atomique élevé arrachées à la paroi.

Pour réaliser l'isolement total du plasma dans un récipient de dimensions raisonnables, il semble bien que nous ne disposions que d'un seul moyen. Il consiste à utiliser le fait que le gaz est complètement ionisé et que ses particules constitutives sont donc sensibles à l'action des forces électromagnétiques. Dans un champ magnétique en particulier, elles décrivent des trajectoires enroulées en hélice le long des lignes de force et peuvent ainsi être maintenues dans une région finie de l'espace. On cherchera donc à enfermer le plasma au moyen d'une barrière immatérielle en remplissant l'espace qui l'entoure avec du champ magnétique. Supposons le cas idéal représenté sur la figure 2. où nous aurions du champ à l'extérieur et pas de champ à l'intérieur du plasma ; les particules emprisonnées viennent rebondir à la limite du champ magnétique. Les déplacements de ces charges positives et néga-

tives, au moment où elles sont courbées par le champ à la frontière du plasma, donnent naissance à un courant électrique superficiel. On peut également, d'un point de vue macroscopique, se représenter que le confinement du plasma est dû à la force exercée sur ce courant par le champ extérieur, et dirigée vers l'intérieur. La pression du gaz enfermé est ainsi contrebalancée par une pression magnétique antagoniste, proportionnelle au carré du champ. Pour équilibrer une pression de 300 atmosphères, un champ de 100 000 Gauss est nécessaire. Ce sont évidemment là des valeurs considérables, mais qui ne semblent pas inaccessibles.

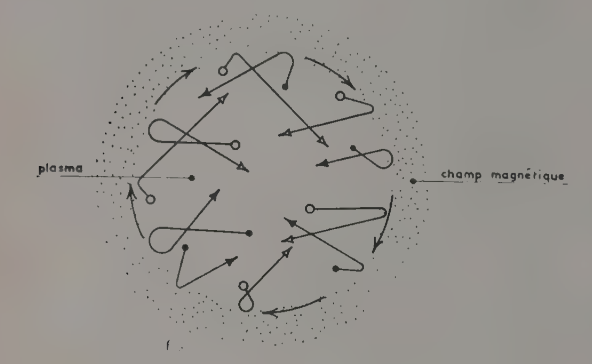


Fig. 2. — Schéma du confinement d'un plasma complètement ionisé par un champ magnétique qui l'entoure ; les flèches représentent le courant électrique superficiel dû aux particules courbées à la lisière du champ magnétique.

Pour réaliser une telle bouteille magnétique, diverses configurations spatiales de champs magnétiques peuvent être imaginées, dues à des courants électriques circulant dans le plasma ou dans des conducteurs extérieurs.

Finalement, on constate que les deux objectifs poursuivis, chauffage et confinement, peuvent au moins en principe être atteints en faisant appel à des méthodes de même nature.

Le phénomène de striction. — L'un des procédés actuellement envisagés utilise ce qu'on appelle le « pinch effect » dans les pays anglo-saxons, et que nous nommons le phénomène de striction. Il s'agit là d'un procédé parmi d'autres, et pas nécessairement le meilleur bien que de grands efforts lui soient aujourd'hui consacrés. Si je m'y arrête, c'est qu'il est le seul sur lequel ait été levé le secret qui malheureusement entoure encore la plupart des travaux sur la fusion thermonucléaire.

Ce phénomène, connu depuis longtemps, est représenté schématiquement sur la figure 3. On le reproduit aisément au laboratoire en déchargeant une batterie de condensateurs dans une chambre remplie de gaz sous basse pression, entre électrodes. Le courant qui circule dans le gaz, parallèlement à l'axe de la chambre, crée un champ magnétique azimutal dont l'effet, sur le courant qui le produit, est une force dirigée vers l'axe. Si le courant est assez intense, — dépassant dans un cas type 200 000 ampères — la force ainsi exercée est suffisante pour comprimer le gaz et le rassembler dans une colonne axiale, isolée des parois de la chambre. Nous avons donc là un moyen de chauffer le plasma, tant par l'effet de compression que par l'effet Joule et de l'enfermer dans un corset de lignes de forces magnétiques circulaires, perpendiculairement à l'axe.

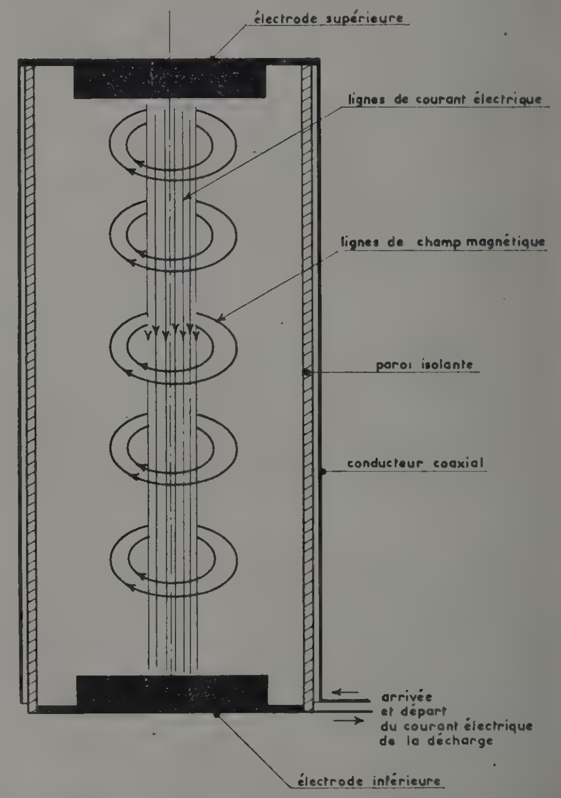


Fig. 3. — Représentation schématique d'une décharge entre électrodes contractée sur l'axe de la chambre par le phénomène de striction.

Les premières déclarations relatives à l'application de ces décharges à forte intensité entre électrodes aux recherches sur la fusion furent faites en mai 1956 par l'Académicien soviétique Kurchatov. Elles eurent un grand retentissement et furent suivies par la publication de travaux analogues entrepris dans divers pays, notamment aux U. S. A., en France, en Angleterre, en Suède, etc...

Les températures atteintes au cours de telles décharges dans du deutérium ne semblent pas avoir dépassé notablement 100 000 °C, pendant des

durées de l'ordre de la microseconde. Quant aux neutrons qui sont observés au moment où la colonne est la plus resserrée, il est maintenant établi, à la suite de très concluantes expériences américaines, qu'ils ne sont pas d'origine thermonucléaire mais que les réactions de fusion auxquelles ils doivent leur origine sont provoquées par des deutons accélérés parallèlement à l'axe de la décharge dans des champs électriques intenses qui se forment localement et de façon fugitive, dans les replis de la colonne du plasma.

Si de telles décharges sont fort intéressantes

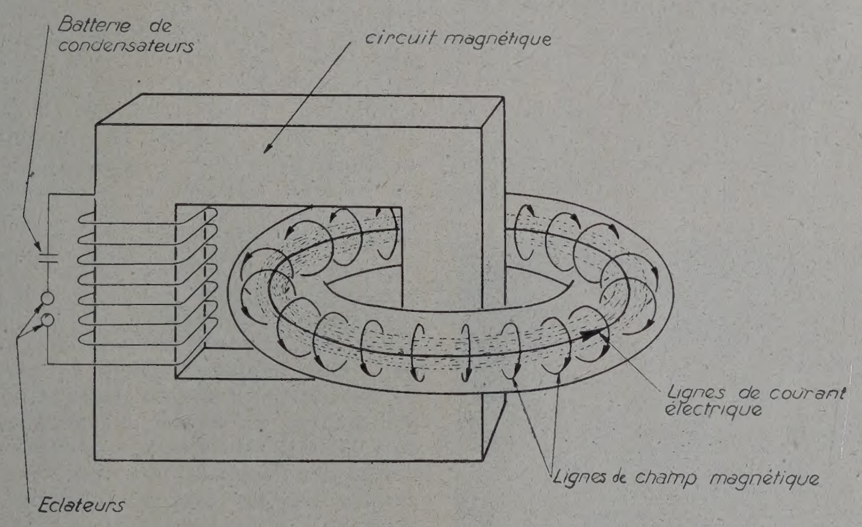


Fig. 4. — Principe de la décharge annulaire, sans électrodes.

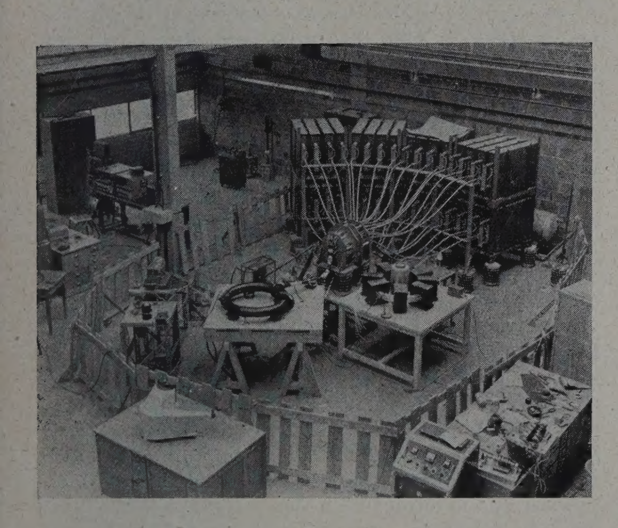


Fig. 5. — Dispositif de décharges toroïdales installé au Centre d'Études Nucléaires de Fontenay-aux-Roses. Le tore en cours d'essai est en verre et comporte une enveloppe extérieure en cuivre sur laquelle sont bobinés les circuits inducteur et stabilisateur.

On distingue des enroulements destinés à la mesure de l'intensité du courant dans la décharge. Sur la droite, un tore de démonstration en verre, pourvu de huit noyaux magnétiques.

comme moyen d'investigation, elles ne semblent à aucun titre pouvoir constituer l'amorce d'un réacteur à fusion, la présence des électrodes empêchant l'isolement complet du plasma.

Aussi depuis plusieurs années, et d'abord en Angleterre et aux États-Unis, des recherches ont-elles été entreprises vers la réalisation de décharges gazeuses annulaires, refermées sur elles-mêmes, sans électrodes. Les nombreux dispositifs construits à cette fin fonctionnent comme de véritables transformateurs dont le secondaire est fait d'une spire unique : l'anneau de plasma maintenant complètement isolé dans l'espace (cf. *fig.* 4).

Les travaux entrepris sur ces décharges droites ou toroïdales mirent très vite en évidence un phénomène très désagréable. Si aucun dispositif n'est prévu pour y parer, la colonne de plasma se tord, se disloque, se fragmente en un temps très court qui peut être de l'ordre de la microseconde et vient frapper les parois, mettant ainsi fin à l'entreprise.

Parmi les divers procédés proposés pour remédier à cet état de chose, les deux principaux sont l'emploi d'un champ magnétique longitudinal créé à l'intérieur de la colonne de la décharge par des bobinages extérieurs et l'emploi d'une enveloppe conductrice qui entoure le tube à décharge, et agit grâce aux courants induits qui y sont le siège lorsque la colonne de plasma se déforme et se déplace à son intérieur. Le champ magnétique axial est surtout efficace contre les déformations dont l'échelle de longueur, parallèlement à l'axe, est petite vis-à-vis du diamètre de la colonne ;

l'effet de l'enveloppe conductrice est, par contre, d'autant meilleur que cette échelle de longueur est plus grande vis-à-vis du diamètre intérieur de l'enveloppe. On peut donc espérer, par une combinaison des deux, tendre à une stabilisation complète de la colonne, la question étant plutôt de savoir si les conditions assurant cette stabilisation peuvent être maintenues pendant les durées de plusieurs secondes requises pour le fonctionnement d'un engin thermonucléaire à fusion.

La manière pratique de lutter victorieusement contre l'instabilité foncière de la colonne de la décharge, tout en assurant le chauffage du plasma, constitue l'objectif principal des appareils récemments décrits tels que le Perhapsatron S3 de Los Alamos ou la machine Zeta de Harwell. Les figures 5 et 6 reproduisent la photographie de deux montages de décharges toroïdales, actuellement essayés par le Commissariat à l'Énergie Atomique. Tous ces appareils sont essentiellement des outils expérimentaux et sont à coups sûr aussi éloignés des réacteurs thermonucléaires de l'avenir que les premières machines à vapeur le sont des turbines modernes. Il n'est pas cependant exclu qu'ils contiennent dès maintenant, même dans un état embryonnaire, l'essentiel des dispositifs qui permettront plus tard de faire fonctionner des engins industriels.

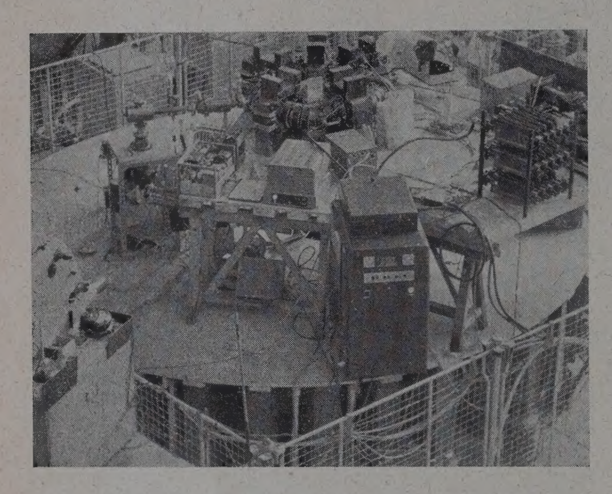


Fig. 6. — Dispositif de décharges toroïdales installé par le C. E. A. au Centre d'Essais de l'Électricité de France à Fontenay-aux-Roses. Le tore essayé ici est en aluminium; on distingue sur la photographie les éléments du circuit magnétique améliorant le couplage entre le circuit inducteur et la décharge, les bobines créant le champ magnétique stabilisateur et divers appareils (poste HF pour la préionisation du gaz, spectrographe optique, appareil de cinématographie ultra-rapide, etc...).

Visions d'avenir. — Toute extrapolation ne peut aujourd'hui comporter qu'une grande part de fantaisie. Si, cependant, nous essayons d'imaginer ce que pourrait être un réacteur thermonucléaire utilisant le principe de la striction — en admettant que l'instabilité de ce phénomène ne constitue pas un obstacle insurmontable — qu'entrevoyons nous ?

Nous imaginons un tore de grande dimensions, imposées plus encore par des considérations technologiques que pour des raisons à caractère fondamental. Son petit diamètre serait au minimum de l'ordre du mètre, son grand diamètre supérieur à 10 mètres. Le récipient pourrait être constitué d'une épaisse enveloppe en aluminium dont on aurait rendu la paroi interne isolante en formant par exemple une couche superficielle d'alumine. Autour seraient disposés les bobinages créant le champ longitudinal stabilisateur et le circuit magnétique assurant le couplage entre les circuits inducteurs et la décharge. Nous pouvons par exemple envisager un fonctionnement cyclique, en renouvelant à chaque cycle la charge de deutérium introduit dans l'appareil. Dans un premier temps, pendant lequel le gaz est ionisé et porté à plus de 500 millions de degrés, une puissance électrique de 1 000 MW est nécessaire, pendant une durée de l'ordre de la seconde, pour chauffer un plasma et remplir l'espace avec les champs magnétiques assurant le confinement stable. Le chauffage s'effectuerait d'abord par effet Joule, puis au moyen d'une série de compressions exercées sur le plasma en pulsant le courant inducteur ou le courant créant le champ stabilisateur. Pendant le temps suivant, qui doit durer plus d'une dizaine de secondes, un courant de l'ordre de 10 millions d'ampères se maintient dans le plasma très conducteur, tandis que les réactions de fusion y dégagent une puissance de l'ordre de 300 MW.

La possibilité a été mentionnée à diverses reprises qu'un réacteur à fusion permette la production directe d'électricité, sans passer par l'intermédiaire de la chaleur. Le schéma auquel on songe à ce propos est le suivant : lorsque des réactions de fusion se développent dans le plasma, il s'échauffe, sa pression augmente, il tend donc à distendre le corset de champ magnétique qui l'enserre et cette action contre les forces électro-dynamiques va se traduire par l'apparition dans des bobinages extérieurs de courants induits. Il faut cependant bien insister sur le caractère nécessairement très vague de tels schémas, qui ne constituent à l'heure actuelle qu'une perspective séduisante. Dans tous les cas il est bien clair qu'une part très notable de l'énergie produite sera inéluctablement convertie dans les régions extérieures de l'appareil en chaleur à basse température, soit par conduction du plasma à la paroi, soit par l'intermédiaire du rayonnement électromagnétique et des neutrons s'échappant du milieu réactionnel.

A puissance produite égale, les neutrons issus d'un réacteur à fusion au deutérium seront

plusieurs dizaines de fois plus abondants que ceux qui sont émis par le cœur d'une pile atomique à fission de l'uranium. Ils devront eux aussi être absorbés dans un épais blindage extérieur, où ils pourront être utilisés pour régénérer par exemple du tritium à partir de lithium 6. L'existence d'un rayonnement aussi intense posera à coup sûr de graves problèmes pour le fonctionnement et l'entretien de l'appareillage entourant l'enceinte où s'opèrent les réactions de fusion. S'il est vrai que les produits directs de ces réactions sont incomparablement moins actifs que les produits de fission de l'uranium, on constate cependant que les réacteurs à fusion ne seront pas exempts des problèmes techniques posés par la radio-activité.

On peut, par contre, être tout à fait tranquille en ce qui concerne les risques présentés par le fonctionnement d'un réacteur thermonucléaire. Il n'existe en effet aucune façon qu'un tel réacteur puisse s'emballer dangereusement ou donner lieu à quoi que ce soit ressemblant à une explosion nucléaire.

Les considérations qui précèdent ont, je pense, suffisamment mis en évidence les énormes difficultés que soulève la mise au point d'un réacteur thermonucléaire viable et la distance qu'il nous reste à parcourir pour y parvenir. Aussi à la question : « La fusion industrielle est-elle pour demain ? » devons-nous répondre : Non, en tout cas pas pour demain matin. Cependant, le fait qu'aucune impossibilité fondamentale n'ait été reconnue et l'ampleur des moyens qui seront sans nul doute consacrés à une entreprise dont l'enjeu est aussi important doivent nous inciter à l'optimisme. Aussi voudrais-je en concluant exprimer la conviction que la fusion industrielle sera la réalité d'après-demain, et si ce ne doit être que la semaine prochaine je ne pense pas que nos petits-enfants puissent nous en vouloir.

Manuscrit reçu le 3 juin 1958.

LETTRE A LA RÉDACTION

CONSIDÉRATIONS SUR LES SOURCES D'ÉTINCELLES DANS LE VIDE POUR ANALYSE SPECTROCHIMIQUE D'ÉMISSION DANS L'ULTRAVIOLET LOINTAIN

Par MM. J. Romand et B. Vodar,
Laboratoire des Hautes Pressions (Bellevue).

Dans des travaux antérieurs [1], [2] nous avons mis en évidence la possibilité d'utiliser à des fins analytiques le spectre d'atomes fortement ionisés émis dans l'ultraviolet lointain par les étincelles dans le vide.

Mais l'étincelle dans le vide, sous sa forme classique dite « étincelle de Millikan » ne répond absolument pas aux conditions de l'analyse spectroscopique, car l'espacement des électrodes y est réduit à une fraction de millimètre et cela occasionne une instabilité prononcée de son fonctionnement.

La source que nous avons particulièrement étudiée et utilisée est l'étincelle glissante dans le vide [3], [4], qui supprime cet inconvénient par suite de l'abaissement du potentiel disruptif. Mais elle introduit comme support de l'étincelle un matériau étranger dont les particules participent, au moins partiellement, à l'émission, ce qui peut constituer un inconvénient majeur dans certains cas, comme par exemple, l'étude des possibilités de détection des gaz contenus dans le matériau des électrodes.

La source la plus satisfaisante serait donc une étincelle dans le vide, sans support, mais le fonctionnement plus commode que l'étincelle classique.

Pour créer le bombardement initial, nécessaire à l'amorçage d'une décharge sous vide, nous avons adopté actuellement le procédé qui consiste à utiliser une étincelle auxiliaire, procédé qui a l'avantage d'être une réalisation simple. — Ce procédé a été utilisé pour provoquer l'émission de rayons X, mais on ne savait pas s'il pouvait s'appliquer à la réalisation d'une source spectroscopique, notamment pour l'ultraviolet lointain. Nous avons constaté qu'une telle décharge sous vide avec étincelle auxiliaire constituait effectivement, dans des conditions convenables, une source émettant avec intensité des raies d'atomes fortement ionisés, caractéristiques du matériau d'une électrode.

La chambre à étincelles renferme trois électrodes, la cathode étant commune au circuit de l'étincelle auxiliaire et à celui de l'étincelle principale. L'étincelle auxiliaire se produit entre deux électrodes coaxiales dont l'écartement est de quelques dixièmes de millimètres, car cette étincelle fonctionne sans support ; il est d'ailleurs aisé de prévoir une disposition permettant la formation d'une étincelle glissante, donc l'utilisation d'une tension d'amorçage plus basse. L'électrode à analyser (anode du circuit principal) est disposée en face de cette étincelle auxiliaire et a la forme d'un crayon métallique dont la forme de l'extrémité n'est pas critique.

La puissance dépensée dans le circuit de l'étincelle auxiliaire peut être relativement faible (0,1 μF — 20 kV), par contre il est essentiel d'utiliser pour l'étincelle d'analyse une forte capacité (1 ou 2 μF). En effet, pour de faibles puissances la vaporisation du matériau de l'anode est faible et dans ce cas, évidemment, on observe surtout une forte émission de rayons X. De plus, il y a intérêt à favoriser la phase de la décharge se produisant dans la vapeur de l'anode, relativement à celle qui se produit dans les gaz résiduels, si l'on veut obtenir particulièrement en ce qui concerne les gaz, un spectre provenant exclusivement du matériau de l'anode.

Les spectres que nous avons obtenus dans ces conditions sont analogues à ceux donnés par l'étincelle glissante et sont caractéristiques du matériau de l'anode principale. Toutefois, pour les fortes énergies d'excitation (fortes capacités) on observe une croissance de l'intensité des raies de forte excitation en fonction de la capacité, ce dernier résultat étant différent de celui observé pour les étincelles glissantes [5]. De plus, le spectre continu qui apparaît pour les fortes excitations est beaucoup plus faible que dans le cas des étincelles glissantes. Ces deux résultats pourraient s'interpréter en admettant, ce qui est vraisemblable, que la densité du plasma est plus faible au voisinage de l'anode que dans l'espace relativement réduit compris entre les deux électrodes de l'étincelle glissante.

Au point de vue pratique, les raies sensibles des métalloïdes contenus à faible concentration dans le matériau de l'anode principale apparaissent (nos essais actuels ont porté sur le soufre, le phosphore, et le carbone), et cette source peut être utilisée à la détection et au dosage de ces éléments. On observe également des raies sensibles appartenant au spectre de l'oxygène et de l'azote ; nous avons constaté que l'intensité de ces raies est bien une fonction de la concentration de ces gaz dans l'anode et nous étudions actuellement les possibilités effectives de cette source pour le dosage des gaz contenus dans les matériaux solides.

Lettre reçue le 25 juin 1958.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Balloffet (G.) et Romand (J.), *J. Physique Rad.*, 1955, **16**, 490.
[2] Balloffet (G.) et Romand (J.), *C. R. Acad. Sc.*, 1956, **242**, 1964.
[3] Romand (J.) et Balloffet (G.), *J. Physique Rad.*, 1955, **16**, 489.
[4] Romand (J.), Balloffet (G.) et Vodar (B.), Proceedings of the Sixth International Conference on Spectroscopy (Amsterdam, 1956), Pergamon Press, 1957, p. 268.
[5] Balloffet (G.) et Romand (J.), *C. R. Acad. Sc.*, Paris, 1958, **246**, 733.